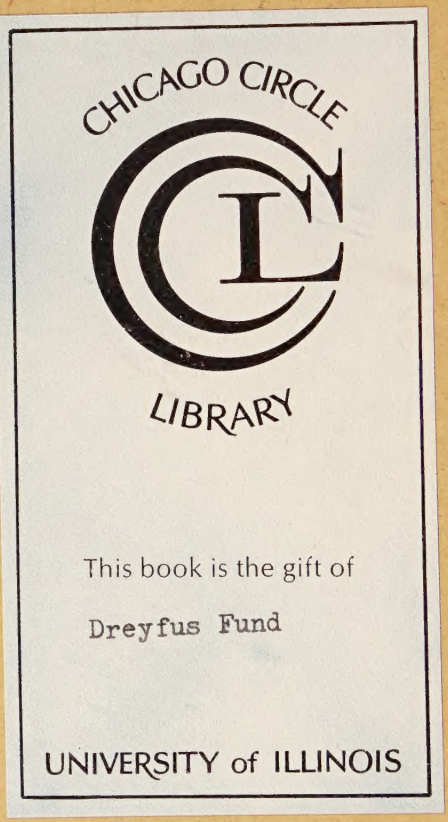
UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607



ANNALES
DE CHIMIE

QD
1
A716
ser. 12
v. 7
1952
PER

DOUZIÈME SÉRIE

des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE et P. LEBEAU

TOME 7

— 1952 —

MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VIe

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉACTION FORMALDÉHYDE-FORMALDÉHYDE

Par Robert SAUTEREY
Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure.

INTRODUCTION

Alors que l'acétaldéhyde et la plupart des aldéhydes de la série grasse étaient connus dès 1835, il a fallu attendre 1859 pour que le formaldéhyde soit mis en évidence.

C'est Butlerow qui prouva son existence, en essayant de préparer le méthylène-glycol.

Depuis, la chimie du formaldéhyde s'est considérablement développée. La réactivité de ce composé s'est révélée très grande, et certains de ses produits de réaction ont aujourd'hui une grande importance industrielle. C'est le cas de l'hexaméthylène-tétramine, des résines formol-urée et formol-phénol.

Sans tenir compte des recherches industrielles, une monographie de Walker, datant de 1944, cite plus de 700 chimistes ayant étudié cet aldéhyde.

Cette réactivité du formaldéhyde s'est en particulier traduite par une très grande aptitude à la polymérisation. De très nombreux auteurs — nous les citerons au cours de ce travail — ont étudié cette réaction formaldéhyde-formaldéhyde.

Nous avons repris ces études, afin de les préciser et de les coordonner.

Ce travail comporte quatre parties, dont trois expérimentales, la dernière étant une étude théorique des propriétés du formaldéhyde par la méthode des orbitales moléculaires.

Au point de vue expérimental, nous avons étudié successivement :

— la solution de formaldéhyde. Nous nous sommes efforcés d'étendre certains résultats obtenus par des solutions neutres (*p*H voisin de 7) à des solutions très basiques de formaldéhyde ;

— les polymères solides du formaldéhyde du type polyoxyméthylènes-glycols ;

Ann. de Chim., 12e série, t. 7 (Janvier-Février 1952).
Publication périodique bimestrielle éditée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique.

— la polymérisation du formaldéhyde gazeux.

L'ordre de rédaction que nous avons suivi correspond à l'ordre d'obtention des divers produits utilisés :

— Le formaldéhyde est livré dans le commerce sous forme de solution aqueuse ; de cette solution on tire des polyoxyméthylènes solides qui, décomposés par la chaleur, libèrent le formaldéhyde gazeux.

PREMIÈRE PARTIE

LA SOLUTION DE FORMALDÉHYDE

Un grand nombre de solvants dissolvent le formol, et ce sont ces solutions qui sont le plus souvent utilisées pour faire réagir le formaldéhyde.

Un premier groupe de ces solvants est constitué par les solvants non polaires, comme l'éther, le toluène ou l'hexane. Mais des solutions concentrées dans ces solvants ne peuvent être obtenues qu'à basse température (inférieure à -20°) en agitant le solvant avec le formol liquide. A la température ordinaire la concentration de ces solutions ne dépasse pas 2 à 3 o/o, et elles sont très instables.

Schou et Henri (1) ont étudié le spectre d'absorption, à -70°, d'une solution de formol dans l'hexane. Dans ces conditions, le formol dissous se trouve sous forme de monomère $H_2C=O$.

Mais les solvants les plus utilisés sont des solvants polaires comme les alcools et surtout l'eau. C'est sous forme de solution aqueuse qu'est conditionné l'essentiel de la production mondiale de formaldéhyde.

Les premières études de cette solution ont été effectuées sur la solution commerciale à 37 o/o de formol ; mais cette solution n'est pas pure. Le formaldéhyde est en effet le plus souvent produit par oxydation catalytique de l'alcool méthylique, et une partie de cet alcool est entraînée dans la solution. Par ailleurs il a été montré que l'addition de méthanol stabilisait la solution et empêchait la précipitation des polymères. Actuellement les solutions commerciales de formol contiennent toutes de 5 à 15 o/o de méthanol.

Les solutions pures de formaldéhyde doivent être préparées au laboratoire par dissolution du formaldéhyde gazeux ou par dissolution des polyoxyméthylènes-glycols solides. Cette méthode sera étudiée dans la deuxième partie de ce travail.

CHAPITRE PREMIER

LA SOLUTION DE FORMALDÉHYDE DANS LES CONDITIONS NORMALES

En mesurant la masse moléculaire du formol par cryoscopie, Tollens et Mayer (2) en 1888, puis Eschweiller et Grossmann (3) en 1890 ont montré en utilisant des solutions aqueuses très étendues que :

— la masse moléculaire obtenue diffère sensiblement de $CH_2O = 30$ g. ;

— le résultat varie suivant que la mesure est faite sur une solution fraîchement diluée ou sur une plus ancienne.

Pour expliquer ces résultats on admettait alors l'existence au sein de la solution d'un équilibre entre des polymères du formaldéhyde du type $(CH_2O)_n$, n variant de 1 à 4.

En 1905, Auerbach et Barschall ont repris cette étude de façon plus précise et leurs résultats sont encore admis actuellement.

Les travaux de Auerbach et Barschall (4) — Ils ont effectué des mesures cryoscopiques sur des solutions de formaldéhyde, prises à la température de 20°, pour des concentrations variant de 0 à 38 o/o.

Pour faire les mesures toutes les dilutions étaient faites avec de l'eau glacée ; et des mesures cryoscopiques effectuées à des temps différents permettaient par extrapolation d'obtenir la masse moléculaire au moment de la dilution. On constate ainsi qu'aux basses températures la dépolymérisation est très lente.

Les résultats sont inexplicables dans l'hypothèse où la solution contient un équilibre du type :

$$n CH_2O \rightleftarrows (CH_2O)_n.$$

Par contre la concordance est convenable si l'on admet dans la solution un équilibre entre le méthylène-glycol (hydrate de formaldéhyde) et le trioxyméthylène-glycol :

$$3CH_2(OH)_2 \rightleftarrows HOCH_2OCH_2OCH_2OH + 2H_2O.$$

La constante d'équilibre est donnée par :

$$K = \frac{[CH_2(OH)_2]_3}{[HO(CH_2O)_3H][H_2O]_2} = 0{,}026 \text{ à } 20°.$$

L'équilibre se déplace vers le monomère hydraté lorsque la concentration diminue ou la température augmente.

Staudinger (5) a essayé d'isoler le méthylèneglycol de la solution de formol. Il n'a pu obtenir, par extraction à l'éther, qu'un liquide

huileux incristallisable, contenant 58 o/o de formol, alors que le méthylèneglycol pur en contient 62,5 o/o. Rappelons qu'il est également très difficile d'obtenir cristallisé l'éthylèneglycol $OHCH_2CH_2OH$.

Les études spectrographiques de la solution de formaldéhyde. — Auerbach et Barschall nient l'existence du formaldéhyde monomère en solution. Les études spectrographiques sont venues confirmer ce point de vue.

De nombreux auteurs (7) ont étudié le spectre Raman de solutions aqueuses de formol, très diluées, contenant, d'après ce que nous avons vu, le formol sous une forme monomère ; ils n'ont jamais pu mettre en évidence les fréquences correspondant au groupe carbonyle $C=O$.

L'étude du spectre d'absorption de la solution dans l'ultra-violet donne des résultats semblables. Schou (7) indique qu'il existe dans la solution moins d'une molécule de formaldéhyde non hydratée pour 1 200 molécules d'hydrate. Le spectre de cette solution est analogue à celui de l'hydrate de chloral, parfaitement isolé.

Récemment Bieber et Trumpler (8) ont repris cette étude, en opérant sous une épaisseur de 70 cm. de solution. A 50° ils ont vu la bande d'absorption de 2 900 Å qui correspond à la liaison $C=O$. Par application de la formule classique de Van t'Hoff ils ont déduit la constante d'hydratation du méthanal à 20° : $k_{20} = 10^{-4}$.

Mais il semble difficile d'affirmer qu'une solution de formol ne contient pas des traces d'acide formique de l'ordre du résultat trouvé, acide donnant lui aussi les bandes correspondant à $C=O$.

Etude cinétique de l'équilibre en solution. — Les mesures cryométriques appellent une critique : il faut abaisser la température des solutions, et cette variation de température peut modifier l'équilibre.

Des méthodes plus précises, permettant d'opérer dans des conditions constantes, ont été utilisées depuis, en particulier :

— la variation de densité qui peut être suivie au dilatomètre ;

— la variation de l'indice de réfraction, mesuré à l'interféromètre.

Tous les résultats obtenus sont en accord avec ceux d'Auerbach ; mais la méthode interférométrique a permis, à Wadano et à ses collaborateurs (9), d'étudier la cinétique de ces réactions de dépolymérisation. Les résultats suivants ont été mis en évidence :

a) la réaction de dépolymérisation est du premier ordre, cependant au voisinage de l'équilibre l'ordre est plus élevé (réaction inverse) ;

b) à basse température la dépolymérisation de la solution de formol est une réaction lente ;

c) lorsque la température augmente de 10° la vitesse de la réaction est sensiblement multipliée par 3 ;

d) les ions hydrogène et surtout hydroxyle accroissent considérablement les vitesses de polymérisation et de dépolymérisation. L'effet de ces ions passe par un minimum pour les *p*H compris entre 2,6 et 4,3. Dans ce domaine il faut plus de 50 heures pour qu'à 0° l'équilibre s'établisse après dilution d'une solution de formaldéhyde de 36,5 à 3 o/o ;

e) la chaleur d'activation de la réaction est de 17,4 calories par molécule de formaldéhyde.

En étudiant la mutarotation des sucres, Ebert (10) avait également constaté que la vitesse passait par un minimum pour un certain *p*H, et il avait proposé un mécanisme ionique pour expliquer la réaction. Wadano a repris cette hypothèse dans le cas de la solution de formol.

Dans le domaine de *p*H 2,6-4,3 le formaldéhyde hydraté serait amphotère, il formerait des anions ou des cathions pour des *p*H plus faibles ou plus élevés ; la polymérisation se produirait par l'intermédiaire de ces ions.

En solution diluée nous aurions les équilibres suivants :

*p*H	Equilibre
$< 2{,}6$	$H_2C(OH)_2 \rightleftarrows H_2C^+OH + (OH)^-$
$2{,}6 < pH < 4{,}3$	$H_2C(OH)_2 \rightleftarrows H_2C^+O^- + H^+ + (OH)^-$
$> 4{,}3$	$H_2C(OH)_2 \rightleftarrows H_2C(OH)O^- + H^+$.

La constante de dissociation acide du formol serait $k = 1{,}62 \cdot 10^{-13}$ à 23°, d'après Wadano. Cependant, ainsi que nous l'avons déjà signalé, les solutions de formol, même très pures, contiennent toujours des traces d'acide formique qui masquent l'acidité propre du formol.

Tous ces résultats définissent bien l'équilibre méthylène-glycol $\rightleftarrows$ trioxyméthylèneglycol dans les conditions normales. Mais dans la plupart des réactions du formol il est nécessaire d'opérer en milieu très acide ou très basique. Les recherches entreprises ont eu pour but d'étudier l'équilibre de la solution dans ces conditions.

CHAPITRE II

ÉTUDE CHIMIQUE DE LA SOLUTION DE FORMALDÉHYDE (11)

Le dosage du formaldéhyde dissous. — Une des méthodes de dosage les plus utilisées est l'oxydation du formaldéhyde par l'iode :

$$CH_2O + I_2 + H_2O \rightarrow HCOOH + 2IH.$$

Cette oxydation n'est quantitative que pour les *p*H très élevés.

L'iode est introduit en excès et, après acidification de la solution, on titre en retour par une solution de thiosulfate de sodium. Même pour les *p*H élevés la réaction est lente ; pour un *p*H initial supérieur à 12 il faut une dizaine de minutes pour que la réaction soit pratiquement totale.

La réaction d'oxydation a été suivie de la façon suivante :

— Une solution diluée de formaldéhyde est portée à un certain *p*H par addition de soude. Après quelques minutes, pour permettre à l'équilibre de s'établir, on ajoute un volume connu d'iode N/10. Nous suivons alors l'évolution du *p*H du milieu, et sur des prélèvements nous dosons l'iode restant par le thiosulfate. La solution étudiée contenait 2,67 g. de formol au litre, et le *p*H initial était de 11,67.

Nous constatons que le *p*H baisse immédiatement jusqu'aux environs de 9,5, et qu'ensuite la baisse de *p*H, tenant à la formation d'acides formique et iodhydrique, est de plus en plus lente. Le pourcentage de formol oxydé varie de la même façon.

La baisse initiale de *p*H ne tient pas uniquement à l'introduction de l'iode dans la solution basique. Une même quantité d'iode introduite dans le même volume d'une solution de soude ne fait tomber ce *p*H qu'à 10.8.

Cette réaction immédiate correspond donc à l'existence dans la solution d'une forme directement oxydable par l'iode. L'équilibre de la solution se rétablit et l'oxydation se poursuit. Sur les résultats ci-dessus, nous voyons par ailleurs que la baisse de *p*H entraîne un ralentissement considérable de la réaction. Les chaînes polyoxyméthyléniques doivent être brisées au cours de l'oxydation ; la forme directement oxydable est donc une forme monomère.

Nous avons vérifié que la réaction rapide n'est pas liée à un phénomène de concentration des réactifs. Nous avons traité des volumes identiques d'une solution de formaldéhyde, à un certain *p*H, par des quantités différentes d'iode : la solution est immédiatement acidifiée par de l'acide chlorhydrique et l'iode en excès est dosé par le thiosulfate. Pour une solution contenant 26,7 g. au litre de formol, au *p*H 11,67 nous avons obtenu les résultats suivants :

10 cm³ de formol + 25 cm³ d'iode N/2	10 cm³ de formol + 50 cm³ d'iode N/10	10 cm³ de formol + 25 cm³ d'iode N/10
o/o oxydé	o/o oxydé	o/o oxydé
4,7	5	4,9
4,8	4,5	4,7
4,8	4,8	4,7

Pour ce *p*H et cette concentration il existe donc 4,8 o/o du formaldéhyde dissous sous une forme directement oxydable.

Influence de la concentration. — Nous avons étudié pour un *p*H donné, ici 11,67 l'influence de la concentration de la solution de formol sur la quantité directement oxydable au sein de la solution. Par addition de soude, les solutions de formaldéhyde sont ajustées à la concentration et au *p*H voulu, le dosage est effectué comme au paragraphe précédent.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Concentration g./litre.	26,7	16,05	12,9	10,2	6,15	3,65
o/o oxydable	4,8	4,7	4,7	4,8	4,8	4,8

Pour les faibles concentrations, la quantité de formol directement oxydable par l'iode, est donc indépendante de cette concentration. Cette méthode ne nous permet pas d'étudier les solutions plus concentrées, par suite des réactions possibles du formol sur l'iode pour donner des produits substitués.

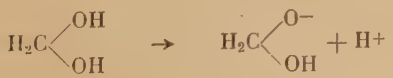
Certains des résultats donnés ci-dessus sont très en dessous de la moyenne ; ils proviennent en général de dosages effectués immédiatement après la dilution de la solution. Ceci montre que, même pour les *p*H élevés, l'équilibre ne se rétablit pas instantanément au sein de la solution. La vitesse de retour à l'équilibre est malgré tout trop grande pour pouvoir être étudiée.

Influence du *p*H de la solution. — L'équilibre de la solution étant fixé par son *p*H, nous avons suivi la variation du pourcentage de la forme oxydable en fonction de ce *p*H. Nous avons opéré comme précédemment, sur des solutions contenant 26,7, 2,67, 1,34 g. de formaldéhyde au litre, pour des *p*H variant de 13,07 jusqu'à 2,3.

Nous avons constaté à nouveau que le pourcentage de formol directement oxydable est indépendant de la concentration pour un *p*H donné et pour les *p*H 13,07, 12,87, 12,47, 11,67, moins de 10,3, nous avons constaté que 58 o/o, 47 o/o, 25,6 o/o, 4,8 o/o, moins de 0,1 o/o du formaldéhyde dissous sont directement oxydables.

Ces mesures sont très délicates pour les *p*H très élevés, car après cette première oxydation le *p*H est encore suffisant pour que la réaction se poursuive rapidement.

Interprétation des résultats. — Les solutions étudiées sont très diluées (moins de 3 o/o) D'après les résultats de Auerbach, nous nous trouvons pratiquement en présence de solutions de méthylèneglycol. Ce composé, d'après les hypothèses de Wadano, s'ionise en milieu basique suivant le schéma suivant :



avec pour constante d'équilibre :

$$K = \frac{[H_2C(OH)O^-][H^+]}{[H_2C(OH)_2]}$$

ou :

$$\log K = -pH + \log \frac{[H_2C(OH\ O^-]}{[H_2C(OH)_2]}.$$

En supposant que la forme oxydable que nous avons dosée est identique à l'ion méthylèneglycol, nous pouvons calculer la constante de dissociation pour les différents *p*H. Nous avons alors :

— $pH = 13{,}07$:

$\log K = -13{,}07 + \log \frac{58}{42} = -12{,}93$ ou $K = 1{,}18.10^{-13}$

— $pH = 12{,}87$:

$\log K = -12{,}87 + \log \frac{47}{53} = -12{,}92$ ou $K = 1{,}20.10^{-13}$

— $pH = 12{,}47$:

$\log K = -12{,}47 + \log \frac{25{,}6}{74{,}4} = -12{,}93$ ou $K = 1{,}18.10^{-13}$

— $pH = 11{,}67$:

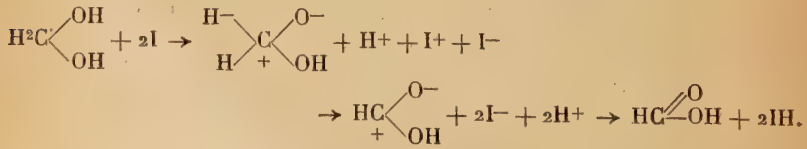
$\log K = -11{,}67 + \log \frac{4{,}8}{95{,}2} = -12\ 95$ ou $K = 1{,}12.10^{-13}$.

La constante de dissociation serait de l'ordre de $1{,}2.10^{-13}$, pour la température de 15° à laquelle ces mesures ont été effectuées.

Ce nombre est parfaitement admissible si l'on considère les déterminations antérieures de cette constante, données dans le tableau ci-dessous ; il est donc vraisemblable de penser que la forme directement oxydable du formaldéhyde n'est autre que l'ion méthylène glycol.

Auteurs	Température	10^{13} K
Euler (12)	0°	0,1
Présent travail	15°	1,2
Wadano (13)	23°	1,62
Euler et Lovgren (14)	50°	3,3

Dans ces conditions, il est possible de proposer un schéma simple pour l'oxydation du formol dissous par l'iode (15). L'arrachement d'un ion hydrogène positif à une molécule de méthylèneglycol peut permettre par hyperconjugaison l'arrachement d'un autre atome d'hydrogène lié au carbone, sous forme d'ion négatif :



L'oxydation immédiate du formaldéhyde monomère gazeux au contact d'une solution d'iode s'expliquerait par le fait que le premier stade de la dissolution du méthanal serait cet ion méthylèneglycol.

CHAPITRE III

LE DIAMAGNÉTISME DE LA SOLUTION DE FORMALDÉHYDE (16)

Les tables de constantes donnent, pour la susceptibilité de la solution de formaldéhyde, le résultat de la mesure de Meslin (17) : $\chi = -0{,}62 \cdot 10^{-6}$.

Les conditions de cette détermination ne sont pas données (préparation de la solution, concentration de celle-ci), et il semble que l'on se trouve en présence d'une mesure faite sur la solution commerciale de formaldéhyde.

Nous avons repris cette détermination par la méthode de Pascal suivant la technique habituelle (18) qui donne, dans le cas des liquides dont la densité peut être déterminée avec précision, une erreur inférieure à 1 o/o.

Étude de la susceptibilité du méthanal dissous en fonction de la concentration de la solution. — D'après les résultats de Auerbach et Barschall nous avons dans ces solutions des polyoxyméthylènesglycols du type : $HO(CH_2O)_nH$, n variant de 1 à 3 et peut-être 4 dans le cas des solutions très concentrées.

Les susceptibilités magnétiques du formaldéhyde monomère et des glycols d'ordre 1 et 3 sont calculées dans le tableau ci-dessous :

$H_2C=O$	$H_2C(OH)_2$	$HO(CH_2O)_3H$
$C = -6 \cdot 10^{-6}$ $2H = -5{,}86 \cdot 10^{-6}$ $=O = +1{,}72 \cdot 10^{-6}$	$C = -6 \cdot 10^{-6}$ $4H = -11{,}72 \cdot 10^{-6}$ $2O = -9{,}2 \cdot 10^{-6}$	$3C = -18 \cdot 10^{-6}$ $8H = -23{,}44 \cdot 10^{-6}$ $4O = -18{,}4 \cdot 10^{-6}$
$\chi_M = -10{,}14 \cdot 10^{-6}$ $\chi_s = -0{,}34 \cdot 10^{-6}$	$\chi_M = -26{,}92 \cdot 10^{-6}$ $\chi_s = -0{,}56 \cdot 10^{-6}$	$\chi_M = -59{,}84 \cdot 10^{-6}$ $\chi_s = -0{,}55 \cdot 10^{-6}$

Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique de solutions de formaldéhyde contenant de 37,2 à 321,9 g. au litre, solutions préparées par dissolution de paraformaldéhyde purifié.

La susceptibilité du méthanal dissous est déduite de celle de la solution par application d'une règle des mélanges :

$$\chi_{\text{formol}} = \frac{100\chi_{\text{sol.}} - (100 - n).0{,}72.10^{-6}}{n}$$

n étant la quantité de formaldehyde dissoute dans 100 g. de la solution et $-0{,}72.10^{-6}$ la susceptibilité magnétique de l'eau ; n est relié à la concentration de la solution c et au poids spécifique de celle-ci par la relation :

$$n = c/\rho.$$

Dans le domaine de concentrations étudié, le formaldéhyde dissous présente une susceptibilité magnétique « apparente » de $-0{,}50.10^{-6}$ constante à 2 o/o près.

Ce nombre s'écarte notablement du résultat de Meslin, mais il est également très inférieur aux valeurs calculées précédemment pour les polyoxyméthylènesglycols. Mais nous devons dans ce cas tenir compte du fait suivant : si c est la concentration du méthanal monomère, la concentration du polymère hydraté d'ordre n sera :

$$c' = c.\frac{30n + 18}{30n}$$

soit :

$c' = 1{,}6c$ pour $n = 1$
$c' = 1{,}2c$ pour $n = 3$

Dans le tableau ci-dessous nous avons calculé la susceptibilité de la solution en faisant successivement les hypothèses suivantes :

— I : la solution ne contient que du formol monomère.
— II : la solution ne contient que du méthylèneglycol.
— III : la solution ne contient que du trioxyméthylèneglycol.

La susceptibilité mesurée de la solution est intermédiaire entre celle d'une solution de méthylèneglycol et celle d'une solution de trioxyméthylèneglycol. Ceci vient confirmer l'hypothèse d'équilibre entre les divers polymères hydrates du méthanal au sein de la solution, Good avait déjà mis en évidence ce résultat (19).

c	$-10^9\chi_{\text{I}}$	$-10^9\chi_{\text{II}}$	$-10^9\chi_{\text{III}}$	$-10^9\chi_{\text{mesuré}}$
3,72	706	710	711	712 ± 7
7,44	692	701	706	706 ± 7
11,16	679	692	698	696 ± 7
14,88	666	682	692	690 ± 7
16,11	660	680	690	687 ± 7
24,15	634	662	679	670 ± 7
32,19	607	644	661	656 ± 7

Etude de la susceptibilité de la solution en fonction de son *p*H. — Au chapitre précédent nous avons vu qu'aux *p*H élevés une fraction importante du méthylèneglycol se trouve ionisée ; mais en première approximation la susceptibilité magnétique de l'ion est identique à celle de la molécule non ionisée. La modification du *p*H de la solution ne devrait donc pas changer sa susceptibilité.

Expérimentalement nous nous trouvons en présence d'un solvant qui n'est plus l'eau bidistillée, corps de référence habituel des magnétochimistes. Pacault (20) a déjà montré que des variations importantes du *p*H de l'eau (de 2 à 9,7) n'entraînent pas de variations importantes de la susceptibilité de l'eau.

Nous avons repris ces mesures en les étendant à des pH plus élevés :

*p*H	2	4,7	6	8,5	9,9	12,1	13,2
$-10^6\chi$	0,72	0,719	0,72	0,721	0,721	0,71	0,692

Pour les *p*H de 2 à 10 nous avons donc conservé la formule habituelle donnant la susceptibilité d'une solution, mais pour les *p*H 12,1 et 13,2 nous devons prendre les formules suivantes :

$$\chi_{12,1} = -\frac{X}{X'}\frac{\rho'}{\rho}\left(0{,}71.10^{-6} + \frac{0.029\ 10^{-6}}{\rho'}\right) + \frac{0.029.10^{-6}}{\rho}$$

$$\chi_{13,2} = -\frac{X}{X'}\frac{\rho'}{\rho}\left(0{,}692.10^{-6} + \frac{0.029.10^{-6}}{\rho'}\right) + \frac{0.029.10^{-6}}{\rho}$$

où : — X et X′ représentent les forces magnétiques agissant sur des volumes identiques de la solution et de la solution sodique de référence.

— ρ et ρ′ représentent les masses spécifiques de la solution de *p*H 12,1 ou 13,2 et de la solution sodique de même *p*H.

En utilisant les notations précédentes nous avons obtenu les résultats suivants :

a) Concentration : 16,11 g. au litre.

*p*H	$-10^9\chi_I$	$-10^9\chi_{II}$	$-10^9\chi_{mesuré}$
2,4	660	680	688 ± 7
5,3	667	680	687 ± 7
9,9	660	680	685 ± 7
12,1	652	673	672 ± 7
13,2	638	659	649 ± 7

b) Concentration : 32,19 g. au litre.

2,3	644	661	662 ± 7
5,2	644	661	656 ± 7
9,7	644	661	652 ± 7
10,1	644	661	646 ± 7

L'augmentation du *p*H provoque donc une dépréciation du diamagnétisme de la solution. Proche de celle d'une solution de méthylèneglycol, la susceptibilité prend une valeur comprise entre celle d'une solution de monomère et celle d'une solution de monomère hydraté, pour des *p*H plus élevés.

Interprétation des résultats. — Les conclusions précédentes n'ont de sens que dans la mesure où les règles classiques d'additivité peuvent jouer, pour les composés considérés, sans introduire d'incréments.

Ceci est peut-être vraisemblable dans le cas du trioxyméthylèneglycol, qui ne possède pas de liaison multiple, mais ce n'est certainement pas le cas du formaldéhyde.

Par diffraction électronique, on a déterminé la longueur de la liaison C=O (21). Cette liaison mesure 1,15 Å alors que pour les aldéhydes et les cétones elle mesure en moyenne 1,24 Å. Au point de vue de la longueur elle présente des caractères d'une triple liaison, comme dans l'oxyde de carbone.

Les liaisons C—H sont par ailleurs très distendues. Les spectres d'absorption donnent pour cette liaison 1,15 Å d'après Dieke et Kistiakowski (22) et 1,3 Å d'après Schou (1).

Pascal (23) a montré que de tels accidents dans la molécule modifient le diamagnétisme moléculaire. Mais les possibilités théoriques ne nous permettent pas d'estimer ces modifications, ni d'en prévoir le sens. Dans le cas du méthylèneglycol, nous ne possédons pas ces renseignements de structure qui nous permettraient d'imaginer une telle modification du diamagnétisme.

Cependant l'ion dérivant de ce glycol se transforme aisément en acide formique, d'après les résultats du chapitre précédent. Les deux atomes d'oxygène de cet ion doivent donc se rapprocher plus des deux oxygènes d'un acide que de deux atomes d'oxygène indépendants.

Dans ces conditions la susceptibilité magnétique de l'ion $H_2-\overset{\displaystyle O^-}{\overset{|}{C}}-OH$ aurait pour valeur $\chi = -0{,}55 \cdot 10^{-6}$.

Nous avons vu que pour un *p*H de 13,2, 60 o/o du formol dissous sont ionisés. En prenant la valeur ci-dessus pour la susceptibilité de l'ion et celle calculée précédemment pour le méthylèneglycol, nous calculons pour la solution : $\chi_{sol.} = -0{,}655 \cdot 10^{-6}$, nombre compris dans l'intervalle $-(649 \pm 7) \cdot 10^{-9}$.

Il reste malgré tout la possibilité d'une déshydratation de l'ion :

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} O^- \\ OH \end{matrix} \rightarrow HC^-=O + H_2O.$$

Pour lever cette incertitude, seule une méthode spectrographique peut être utilisée. Mais dans les conditions d'expériences — *p*H très élevés — la réaction de Cannizaro prend une certaine importance, et la solution contient des molécules d'acide formique, qui présentent la même bande d'absorption C = O que l'aldéhyde. Il n'est donc pas sûr que cette méthode puisse donner des résultats.

CHAPITRE IV

LA TENSION DE VAPEUR DES SOLUTIONS DE FORMALDÉHYDE

Au cours de l'étude magnétochimique de la solution de formaldéhyde nous avons constaté, pour un domaine où l'ionisation est encore très faible, une légère dépréciation du diamagnétisme. Ceci peut être imputé à un déplacement de l'équilibre trimère $\rightleftarrows$ monomèreglycol au sein de la solution. Mais pour vérifier cette hypothèse il faut connaître la quantité de méthanal se trouvant sous une forme monomère dans la solution.

Ce renseignement nous sera donné par l'étude de la tension de vapeur de la solution de formaldéhyde.

Les mesures de tension de vapeur. — On sait depuis longtemps que la pression partielle de formaldéhyde au-dessus de sa solution est très faible, et de nombreuses études ont eu pour objet la détermination de cette pression.

Il faut citer en particulier les recherches de Auerbach et Barschall (4), de Ledbury et Blair (24) et de Korzhev et Rossinskaya (25).

Tous ont utilisé les méthodes dynamiques de mesure de la pression de vapeur d'une solution ; Auerbach puis Korzhev en distillant la solution sous pression réduite et en dosant le formaldéhyde dans le distillat ; Ledbury en entraînant l'air en équilibre avec la solution et en déterminant la quantité de méthanal qu'il contient.

Les mesures les plus précises semblent être celles de Ledbury et Blair portant sur des solutions de 0 à 40 o/o de formaldéhyde à des températures comprises entre 0° et 45°.

Ledbury et Blair ont constaté que leurs résultats pouvaient être représentés par la formule suivante :

$$\log P^{mm.}_{CH_2O} = \alpha - 2\,905/T$$

T étant la température absolue de l'expérience,
α étant un coefficient variant lentement avec la concentration.

c (g./100 cm³)	α
10	9 47
20	9,70
30	9,81
40	9,87

Reprenant les expériences de Ledbury et Blair, Lacy a proposé la formule empirique suivante en fonction de la concentration n en grammes pour 100 g. de la solution (26) :

$$\log P^{mm.}_{CH_2O} = 9{,}942 - 0{,}953.(0{,}448)^{n/10} - 2\,905/T.$$

Cette formule représente de façon satisfaisante la pression partielle de méthanal d'une solution de concentration comprise entre 0 et 40 o/o à une température inférieure à 100°.

La solution de formaldéhyde et la loi de Henry. — Il était normal de regarder si cette solution du gaz formaldéhyde suivait la loi de Henry : $K = P/c$.

Or, dès 4 o/o de formaldéhyde dissous, la tension de vapeur de la solution s'écarte de cette loi. Walker (27) a constaté que la loi de Henry peut s'appliquer à toutes les concentrations, si l'on considère que la partie monomérisée du méthanal dissous contribue seule à l'équilibre avec la phase vapeur.

En utilisant cette propriété, Walker a pu montrer qu'à 100° une solution à 22 o/o de formaldéhyde était entièrement monomérisée.

Ces mesures de tension de vapeur vont donc nous permettre de suivre le déplacement de l'équilibre de la solution en fonction du pH.

Appareillage. — Nos mesures ont été effectuées en utilisant la même méthode dynamique que Ledbury et Blair.

Un certain volume d'air purifié (sec et exempt de CO_2) est aspiré au travers d'un serpentin placé dans un thermostat, où il lèche la solution à étudier. Le contact air-solution est augmenté par des pointes de verre. La vitesse d'aspiration est suffisamment lente (2 à 3 litres à l'heure) et le tube est assez long (1 m.) pour que l'air sortant soit saturé en vapeur de la solution. Cet air passe alors dans un ballon refroidi à — 80° où la vapeur se condense. On admet que toute la vapeur est condensée. On dose alors le formaldéhyde dans le condensat ; et un calcul classique permet de déterminer la pression partielle de formaldéhyde au-dessus de la solution.

Les expériences sont longues et délicates, il est très difficile de déterminer l'ordre de grandeur des erreurs, et dans ces conditions on ne peut garantir une erreur absolue inférieure à quelques centièmes de millimètre de mercure.

Les résultats obtenus

1° *Solution contenant 63,7 g. de formaldéhyde au litre.* — Les expériences suivantes ont été faites à 18° :

a) *p*H normal, voisin de 7 : $p = 0{,}21$ mm. de Hg.

b) *p*H basique, voisin de 10 : $p = 0{,}23$ mm.

La différence de ces deux pressions est à la limite de signification de la méthode. En supposant ces deux nombres exacts, et en prenant pour constante d'équilibre, à 16°, 0,026 (constante de l'équilibre à 20°) la règle de Walker nous donne :

— 86 o/o de méthylèneglycol pour $p\text{H} = 7$.

— 95 o/o de méthylèneglycol pour $p\text{H} = 10$,

soit pratiquement une monomérisation totale.

2° *Solution contenant 231 g. de formaldéhyde au litre.* — Les expériences ont été faites à 20°.

*p*H. . .	0,2	1,7	5	7,4	10,2
p mm. .	0,42	0,63	0,64	0,69	0,71

Pour cette concentration et cette température, Ledbury et Blair donnent 0,67 mm.

Ces résultats varient bien dans le sens d'une monomérisation croissante avec le *p*H ; mais ces variations sont faibles et souvent de l'ordre des erreurs possibles. Il n'est donc pas possible de tirer de ces résultats des conclusions quantitatives sur le déplacement de l'équilibre de la solution en fonction de son *p*H.

CHAPITRE V

CONCLUSIONS DE LA PREMIÈRE PARTIE

Nos travaux sur la solution aqueuse de formaldéhyde sont venus confirmer les théories antérieures sur la structure de cette solution.

— Existence au sein de la solution de glycols — polymères hydratés du formaldéhyde — avec infiniment peu de méthanal libre.

— Ionisation de ces glycols, les ions formés dépendant du *p*H. Nous avons pu, en particulier, mesurer la constante d'ionisation du méthylèneglycol suivant : $(H_2C(OH)O^-)$ par une méthode chimique, alors que la mesure directe est très délicate.

Nous avons également constaté que l'équilibre de la solution se déplace du côté de la forme monomère lorsque le *p*H augmente.

Ce sont les ions de ces glycols qui conditionnent les diverses réac-

tions de la solution et, en particulier, l'équilibre de celle-ci. Les réactions de polymérisation au sein de la solution se faisant par élimination d'une molécule d'eau entre des ions voisins.

Contrairement à Wadano nous ne pensons pas que l'ion amphotère $H_2C^+O^-$ présente un domaine de stabilité.

Les différentes réactions en milieu basique — oxydation par l'iode, réaction de Cannizaro (28) — peuvent s'expliquer par un phénomène d'hyperconjugaison dans l'ion $H_2C(OH)O^-$, permettant l'arrachement ou le transfert d'un atome d'hydrogène sous forme d'ion négatif, forme très anormale.

L'étude des propriétés de l'ion H_2C^+OH est beaucoup plus difficile ; la constante de dissociation est plus faible que pour l'anion — de l'ordre de 10^{-20} (13) — et pour obtenir une ionisation appréciable il faudrait travailler avec des solutions très concentrées d'acide.

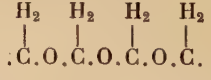
DEUXIÈME PARTIE

LES POLYMÈRES SOLIDES DU FORMALDÉHYDE

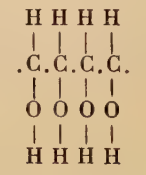
La plus caractéristique des propriétés du formaldéhyde est certainement la facilité avec laquelle il se polymérise.

A priori, on peut imaginer deux types de polymérisation :

— le premier par formation de chaînes carbone-oxygène-carbone :



— le second par formation de chaînes carbone-carbone :



On rencontre ces deux types de polymères :

— les premiers forment les polyoxyméthylènes ;

— les seconds donnent des sucres, du type de l'α.acrose, signalés par Lœw (29) dès 1886.

Seul le premier type de polymérisation conduit à des polymères réversibles, c'est-à-dire redonnant facilement le formaldéhyde mono-

mère et réagissant en général comme lui. Nous n'étudierons que ce type de polymères.

Les chaînes polyoxyméthyléniques résultant de la polymérisation sont des radicaux divalents ; les carbones terminaux possèdent chacun une valence libre qui peut être saturée par de nombreux radicaux monovalents. On connaît ainsi :

— les polyoxyméthylènesglycols $HO(CH_2O)_nH$;
— les polyoxyméthylènesdiacétates $CH_3COO(CH_2O)_nOCCH_3$;
— les polyoxyméthylènesdibenzoates $C_6H_5COO(CH_2O)_nOCC_6H_5$;
— les polyoxyméthylènesdiméthyléthers $CH_3O(CH_2O)_nCH_3$.

Ces composés ne répondent plus à la formule globale $(CH_2O)_n$, mais on leur conserve le nom de polymères du formaldéhyde, car le poids de la partie polyoxyméthylénique, qui contient souvent plus de 100 restes CH_2O, est tel par rapport à celui des radicaux terminaux qu'ils conservent le plus souvent toutes les propriétés du formaldéhyde libre. Il existe pourtant deux polymères vrais du méthanal, les carbones terminaux se joignant pour former un cycle. Ces deux polyoxyméthylènes, le trioxane (vrai trioxyméthylène) et le tétra-oxyméthylène (30) possèdent d'ailleurs des caractères particuliers. Ils sont stables, non seulement en solution, mais aussi à l'état de vapeur. Cette vapeur, ainsi que le trioxane solide se transforment lentement en polyoxyméthylènesglycols.

Les études sur les polyoxyméthylènes sont dominées par les remarquables travaux de Staudinger et de ses collaborateurs, à Zurich puis à Fribourg (31). Les travaux de cette école seront cités et étudiés dans les chapitres suivants, lorsque nous parlerons de nos recherches personnelles, qui ont porté sur le para-formaldéhyde et sur l'α trioxyméthylène.

CHAPITRE PREMIER

LA PRÉPARATION DES POLYOXYMÉTHYLÈNESGLYCOLS

Nous avons vu dans la première partie de ce travail que la solution aqueuse de formaldéhyde contenait, en réalité, des polyoxyméthylènesglycols de bas degré de condensation (inférieurs à 4). C'est aussi à partir de cette solution que l'on préparera les polymères plus condensés. Cette préparation s'effectue par deux méthodes différentes :

— par distillation de la solution ;
— par précipitation des polyoxyméthylènes de la solution.

Nous allons étudier successivement ces deux méthodes, qui ne conduisent d'ailleurs pas à des produits identiques.

La distillation de la solution de formaldéhyde. — Au chapitre IV de la première partie de ce travail, nous avons vu que la pression partielle de formaldéhyde au-dessus de sa solution est très faible, et qu'elle est proportionnelle à la quantité de méthanal monomérisé au sein de la solution. La distillation de la solution sous pression réduite sera donc un moyen pour concentrer cette solution.

Nous avons étudié cette distillation de la façon suivante :

— 200 cm³ de solution de formaldéhyde de concentration connue sont distillés sous une certaine pression. On recueille les 5 premiers cm³ du distillat et on dose le formaldéhyde qu'ils contiennent. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Concentration de la solution	P. de distillation mm. de Hg	Concentration de la vapeur
3,4 g./100	20	0,2 g./100
3,4	758	3,4
6,37	20	0,44
6,37	760	6,7
23,1	20	3,8
23,1	756	19,8
35,6	20	7,1
35,6	750	28,7

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Korzhev et Rossinskaya (32) obtenus par une méthode analogue.

Ledbury et Blair (33) ont au contraire effectué cette distillation sous pression ; dans ces conditions le distillat est plus concentré que la solution initiale. Le rendement conc. dist./conc. sol., pour une concentration initiale donnée, augmente avec la pression de distillation, donc avec la température de distillation.

Ceci s'explique de la façon suivante : L'équilibre de la solution de formaldéhyde est déplacé par une élévation de température dans le sens du méthylèneglycol. Les expériences de Bieber et Trumpler (voir p. 8) indiquent également une diminution de l'hydratation. L'élévation de la température de distillation, augmentant la fraction de formaldéhyde monomérisée, favorisera donc la concentration du distillat.

Pour augmenter la concentration d'une solution de formol on dispose donc de deux moyens :

— 1) distillation de la solution, sous vide, à basse température. C'est alors la solution qui se concentre ;

— 2) distillation à haute température pour obtenir un distillat plus concentré. Pour obtenir une haute température de distillation on utilise peu la distillation sous pression, l'accroissement de pression favorise la réaction de Cannizaro. On préfère distiller une solution saline de formaldéhyde. On obtient ainsi une solution à 37 o/o

de formaldéhyde par distillation d'une solution à 23 o/o contenant 20 o/o de Cl_2Ca (34).

En pratique, successivement, ces deux méthodes sont utilisées.

Lorsque l'on poursuit la concentration sous vide d'une solution de formaldéhyde, elle laisse déposer des polyoxyméthylènes, puis se prend en masse.

Le terme de paraformaldéhyde, utilisé en 1888 par Tollens et Mayer (35), pour caractériser ce produit est de plus en plus employé.

Cette polymérisation au cours de la distillation résulte vraisemblablement de deux mécanismes successifs :

— précipitation de polymères de bas degré de polymérisation, provenant du déplacement de l'équilibre de la solution ;

— puis réactions de polymères solides suivant un mécanisme proposé par Staudinger (36) : une partie des polyoxyméthylènes, à faible degré de polymérisation, se décompose en libérant du formaldéhyde monomère et de la vapeur d'eau. Ce formaldéhyde donne alors des réactions topochimiques avec les autres molécules de polyoxyméthylènesglycols :

$$HO(CH_2O)_nH + CH_2O \rightleftarrows HO(CH_2O)_{n+1}H.$$

Pour Staudinger ces réactions seraient catalysées par les traces d'acide formique contenues dans la solution de formaldéhyde.

Nous retrouverons cette réaction quand nous étudierons la décomposition des polyoxyméthylènesglycols par la chaleur.

Indiquons immédiatement qu'elle se manifeste par une diminution de la tension de vapeur des polyoxyméthylènes stockés.

Par distillation à la pression atmosphérique d'une solution de formaldéhyde, nous avons obtenu un produit contenant 95 o/o de formaldéhyde combiné ; c'est ce produit que nous étudierons sous le nom de paraformaldéhyde.

La précipitation de la solution de formaldéhyde. — En étudiant la tension de vapeur de la solution de formaldéhyde, nous avons vu que l'addition d'acide sulfurique déplaçait l'équilibre de la solution dans le sens de la polymérisation. Si la solution initiale est concentrée, cette polymérisation peut conduire à la précipitation des polyoxyméthylènes. L'étude (37) des produits obtenus montre qu'ils contiennent moins de 1 o/o d'eau combinée. Le degré de polymérisation des glycols obtenus est nettement plus élevé que celui du paraformaldéhyde.

On donne aux produits ainsi obtenus le nom d'α-polyoxyméthylènes, et depuis Delépine on les désigne commercialement par le terme de trioxyméthylène.

Auerbach a montré, que pour obtenir ce produit, la concentration de la solution doit être inférieure à 50 o/o. Sinon le paraformal-

déhyde dépose spontanément, ce qui abaisse le degré moyen de polymérisation du produit obtenu. Il est également indispensable d'éliminer le méthanol de la solution sous peine d'obtenir simultanément des polyoxyméthylènesdiméthyléthers.

Mannich (38) puis Staudinger (39) ont précipité la solution de formaldéhyde en milieu alcalin. Le produit obtenu dans ces conditions est identique à celui obtenu en milieu acide.

La précipitation se produit pour des solutions très concentrées (au moins 40 o/o) et pour un intervalle de *p*H très limité. Dans le polymère déposé on retrouve des traces d'hydroxydes métalliques qui ont remplacé l'eau de polymérisation. Cette précipitation doit donc correspondre au domaine de stabilité d'« aldéhydates » moins solubles que les glycols correspondants. Ces précipités donneraient des réactions topochimiques du type :

$$H(CH_2O)^nONa + CH_2O \rightleftarrows H(CH_2O)_{n+1}Na.$$

Nous avons déjà vu que le paraformaldéhyde se transforme facilement en α-polyoxyméthylènes par des réactions de ce type, notamment sous l'influence de la chaleur.

Nous avons utilisé comme échantillon d'α-polyoxyméthylène, du trioxyméthylène commercial, contenant moins de 0,5 o/o d'eau combinée.

Dans ce cas, comme dans celui du paraformaldéhyde, que nous avons cité précédemment, nous avons dosé l'eau combinée comme suit :

— 3 g. du polyoxyméthylène étudié sont dissous dans 1 litre d'eau distillée. Cette solution est alors titrée. Nous obtenons ainsi la quantité de formaldéhyde contenue dans les 3 g. du prélèvement. Par différence nous obtenons le pourcentage d'eau combinée.

CHAPITRE III

LA STRUCTURE DES POLYOXYMÉTHYLÈNESGLYCOLS

Nous avons repris l'étude rœntgénographique des polyoxyméthylènesglycols, déjà effectuée par Ott (40) puis par Mie et Hengstenberg (41). Les conclusions de ces auteurs sont d'ailleurs différentes. Pour Ott en particulier, le cristallite de polyoxyméthylène est constitué d'unités cristallographiques du type $(CH_2O)_4$.

Nous donnons ci-après (fig. 1 et 2) les clichés Debye-Scherer cor-

Fig. 1. — Cliché Debye-Scherer du paraformaldéhyde.

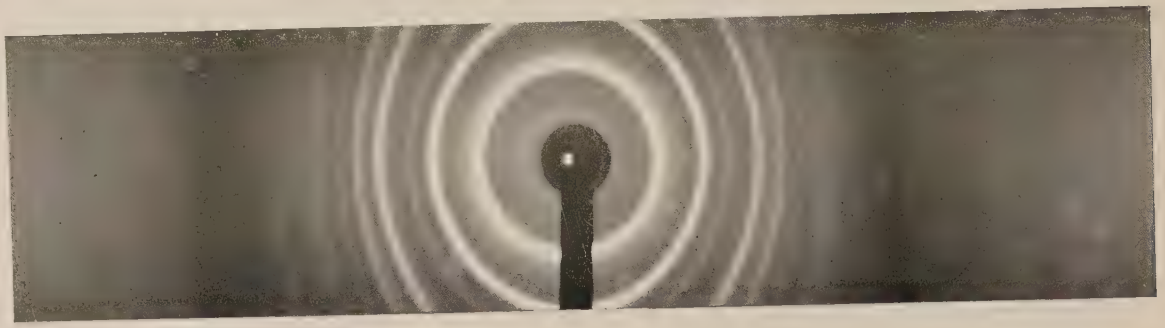


Fig. 2. — Cliché Debye-Scherer de l'α-polyoxyméthylène.

respondant aux deux polyoxyméthylènes étudiés. Ils correspondent à des préparations semblables, à des temps de pose égaux dans la même chambre de diffraction.

On voit immédiatement que le cliché correspondant à l'α-polyoxyméthylène est beaucoup moins riche en raies que celui du paraformaldéhyde. Le tableau suivant donne les angles de diffraction des différentes raies de ces diagrammes. La première colonne indique les intensités de ces raies; et les quatrième et cinquième colonnes contiennent les résultats de Mie et Hengstenberg et ceux de Ott. La liste des raies relevées par Mie et Hengstenberg est en réalité beaucoup plus longue du côté des grands angles de diffraction.

Intensité	Paraform-aldéhyde	Polyoxy-méthylène	Mie	Ott	Plans de diffraction
T. fort	11,35	11,36	11,45	11,28	1 $\bar{1}$00
Fort	17,30	17,27	17,29	17,14	1 $\bar{1}$05
Moy.	20,15	20,15	20,16	20,06	1 $\bar{1}$20
Moy.	21,73		21,72		1 $\bar{1}$23
Faible	22,80		22,80		1 $\bar{1}$24
T. faible			23,5		2 $\bar{2}$00-0 009
Fort	24,27	24,18	24,22	24,09	1 $\bar{1}$25
Faible			24,9		2 $\bar{2}$03
Faible			25,9		2 $\bar{2}$04
Faible	26,50		26,48		1 $\bar{1}$09
Fort	27,07	27,06	27,08	(26,55)	2 $\bar{2}$05
Moy.	29,8	29,77	29,77		1 $\bar{1}$28
T. faible	31,8		31,8		2 $\bar{1}$50
Faible	32,4	32,4	32,4		2 $\bar{2}$08
T. faible			32,95		2 $\bar{1}$33
T. Faible			34,1		2 $\bar{1}$34
Faible	34,9		34,9		2 $\bar{1}$35
Faible	36,62		36,6		3 $\bar{3}$00

Dans toutes les colonnes les angles de diffraction sont voisins, sauf pour les raies intenses. Ceci tient à la grande largeur de ces raies (voir clichés).

Il est donc légitime de penser que nos deux polyoxyméthylènes ont la même structure générale, mais que des irrégularités dans la structure du polyoxyméthylène viennent affaiblir et même faire disparaître un certain nombre de raies. L'hypothèse de Ott serait alors à rejeter.

La dernière colonne du tableau indique les indices des plans de

diffraction, en utilisant les quatre indices des systèmes hexagonaux. Les axes du cristal ont alors pour longueur : $a_1 = a_2 = a_3 = 4{,}44$ Å, $b = 17{,}28$ Å.

Ces valeurs sont très voisines de celles données par Mie et Hengstenberg : $a = 4{,}46$ Å, $b = 17{,}30$ Å. La période des fibres de ces polyoxyméthylènes est d'ailleurs également de 17,30 Å.

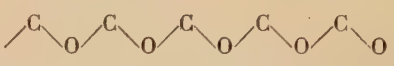
Le cristal de paraformaldéhyde se présente comme formé de chaînes de polyoxyméthylène disloquées suivant les arêtes d'un prisme droit à base hexagonale, la distance entre les arêtes étant de 4,44 Å.

Sur le cliché de l'α-polyoxyméthylène nous constatons que subsistent seules les raies correspondant à des plans $l = 0$ ou $l = 5$. Nous retrouvons alors la structure proposée par Staudinger (42) pour tous les polyoxyméthylènes.

Les chaînes sont toujours disposées suivant les arêtes du prisme hexagonal, mais les chaînes ont des longueurs différentes, ce qui diminue les possibilités d'interférence pour les plans $l \neq 0$. Les plans $l = 5$ correspondraient à un facteur de structure important.

La position réciproque des chaînes de polyoxyméthylène est déterminée par cette étude, mais il reste encore à préciser la structure de chacune de ces chaînes.

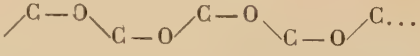
Mie et Engstenberg leur ont attribué, par analogie avec les paraffines, une structure plane en zig-zag, la distance entre deux carbones successifs étant de 1,92 Å :



Mais si nous considérons les rayons atomiques habituels des atomes de carbone et d'oxygène : C = 0,77 Å et O = 0,66 Å, la distance C — O serait égale à 1,43 Å. L'angle des valences des atomes serait déterminé par :

$$\sin \frac{\widehat{C}}{2} = \frac{1{,}92}{2{,}86} = 0{,}67 \qquad \text{soit} \qquad \widehat{C} = 84 \text{ degrés.}$$

Cet angle est très nettement inférieur aux angles de valence habituels du carbone et de l'oxygène. Sauter (43) a proposé le schéma suivant pour la chaîne de polyoxyméthylène :



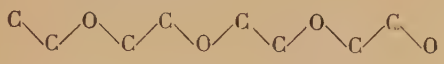
cette chaîne étant entourée en hélice autour de l'arête du prisme.

Sauter appuie cette formule sur les considérations suivantes :

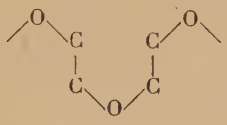
— elle permet de placer les distances C — O et les angles de valence

habituels. En construisant un modèle on voit que l'angle de rotation de l'hélice est voisin de 120° entre deux atomes de carbone ;

— elle est semblable à la formule établie pour les polyoxyéthylènes... $(CH_2 - CH_2O)_n$..., où les différentes études permettent de trancher entre les deux formules :



et :



au profit de cette dernière ;

— elle permet d'expliquer simplement la réaction suivante, mise en évidence par Kohlschutter et Sprenger (44) ;

— le trioxyméthylène cyclisé se sublime à une température comprise entre — 40° et — 80° sous un vide poussé. La vapeur se recristallise sous forme de polyoxyméthylène à longues chaînes. Ceci se traduirait simplement par une ouverture du cycle et un étirement par rapport au plan général de celui-ci.

Mais, ni l'étude aux rayons X, ni l'étude de la viscosité, ne permettent de trancher entre la formule plane en zig-zag et la formule hélicoïdale de Sauter.

L'étude de la susceptibilité magnétique des polyoxyméthylènes solides nous apporte certains renseignements.

S'il n'existe aucun accident de structure dans la molécule — ce qui semble être le cas pour la formule proposée par Sauter — les règles classiques de l'additivité doivent jouer. La susceptibilité spécifique du polymère d'ordre n sera donnée par la formule :

$$\chi_s = \frac{n\chi(CH_2O) + 2\chi H + \chi O}{30n + 18}$$

avec pour $\chi(CH_2O)$:

$$\begin{aligned} C &= -\ 6 \quad .10^{-6} \\ 2H &= -\ 5{,}86 \quad » \\ O &= -\ 4{,}6 \quad » \\ \chi &= -\ 16{,}46.10^{-6} \end{aligned}$$

ce qui nous donne pour le polymère d'ordre n :

$$\chi_s = -\frac{16{,}46.n + 10{,}46}{30n + 18}.10^{-6}.$$

La susceptibilité spécifique d'un polyoxyméthylèneglycol, calculée, sera comprise entre :

$$-10^6\chi_{s_1} = 0{,}56 \qquad \text{pour } n = 1$$
$$-10^6\chi_{s_\infty} = 0{,}55 \qquad \text{pour } n \to \infty .$$

La mesure, effectuée sur un polyoxyméthylène, par la méthode classique donne :

$$\chi_s = -(0{,}52 \pm 0{,}01).10^{-6}.$$

Ce résultat est en bon accord avec ceux de Good (19) pour différents polyoxyméthylènes : 0,506 et $0{,}502.10^{-6}$.

La molécule de polyoxyméthylène est donc perturbée par rapport aux lois d'additivité du diamagnétisme ; et la formule plane en zig-zag reste donc possible.

Nous préciserons ces résultats dans la dernière partie de ce travail.

CHAPITRE IV

LA DISSOLUTION DES POLYOXYMÉTHYLÈNES

Les solutions de formaldéhyde, utilisées dans la première partie de ce travail, ont été préparées par dissolution du paraformaldéhyde dans l'eau distillée. Cette dissolution se produit dès la température ordinaire, mais elle est beaucoup plus rapide à chaud.

Pour l'α-polyoxyméthylène, cette solubilité est pratiquement nulle à froid. Auerbach (45) signale que pour dissoudre 3 g. de ce polyoxyméthylène dans le même poids d'eau, il faut agiter le mélange pendant 109 jours à 25°.

En réalité, d'après ce que nous connaissons de la solution de formaldéhyde, il ne s'agit pas là d'un simple phénomène physique. La dissolution correspond à la destruction des longues chaînes de polyoxyméthylène pour obtenir des tronçons, au maximum trimères, solubles. C'est donc une réaction d'hydrolyse suivant le schéma ci-dessous :

$$H(CH_2O)_nOH + (n-1)H_2O \rightleftarrows nH_2C(OH)_2.$$

Nous avons étudié cette réaction, en fonction du *p*H de l'eau de dissolution, à une température de 20°, pour les deux polyoxyméthylènes considérés, dans les conditions suivantes :

— 100 g. du polyoxyméthylène considéré sont placés dans un bécher avec 200 cm^3 d'eau tamponnée au *p*H voulu. Une agitation constante permet d'obtenir un mélange aussi homogène que possible.

La vitesse d'agitation est la même pour toutes les expériences (2 tours/seconde). Cette constance de la vitesse est nécessaire pour éliminer les variations de la vitesse d'hydrolyse en fonction de l'agi-

tation. Des prélèvements sont effectués à des instants déterminés. Nous devons supposer que ces prélèvements ne modifient pas les concentrations relatives des produits réagissant ; c'est pour cela que le mélange doit pouvoir être considéré comme homogène.

Ces prélèvements sont immédiatement filtrés et titrés. Nous obtenons ainsi la quantité de formaldéhyde, polymérisé, hydrolysée à l'instant considéré. Nous avons calculé la constante de vitesse de la réaction monomoléculaire par rapport au polyoxyméthylène par la formule habituelle : $K_1 = 1/t . \log a/a - x$.

La dissolution du paraformaldéhyde a 20°

I) pH = 0,8			II) pH = 1,82		
t. min.	o/o dissous	10^3K_1	t. min.	o/o dissous	10^5K_1
30	22,3	3,7	60	0,9	6,5
60	36,8	3,8	120	1,8	6,6
90	53	3,6	180	2,6	6,4
120	64,3	3,8	360	5,3	6,6
180	74	3,2	600	8,6	6,4

III) pH = 6,6			IV) pH = 8,4		
t. min.	o/o dissous	10^4K_1	t. min.	o/o dissous	10^3K_1
30	3,6	5,3	30	24	4,3
60	6,9	5,2	60	44,8	4,3
120	13,6	5,3	90	59,8	4,3
180	20,1	5,4	120	67,8	4,1
240	25,8	5,4	180	79,5	3,8

V) pH = 10,1			VI) pH = 11,4		
t. min.	o/o dissous	10^3K_1	t. min.	o/o dissous	10^2K_1
15	27,2	9,2	10	25,8	1,3
30	46,7	9,1	20	45	1,3
45	61	9,1	0	56,3	1,2
60	69,9	8,7	45	64,5	1
90	81,5	8,2	60	71,1	0,9

Ces résultats sont représentés par les courbes I à VI de la figure 3.

La dissolution de l'α-polyoxyméthylène a 20°. — Nous avons opéré dans des conditions identiques, et pour la même série de valeurs du *p*H nous avons trouvé des constantes de vitesse, pour une réaction monomoléculaire, respectivement égales à : $2{,}8.10^{-3}$, $0{,}9.10^{-5}$, $3{,}1.10^{-5}$, $1{,}2.10^{-3}$, $7{,}8.10^{-3}$, $1{,}2.10^{-2}$.

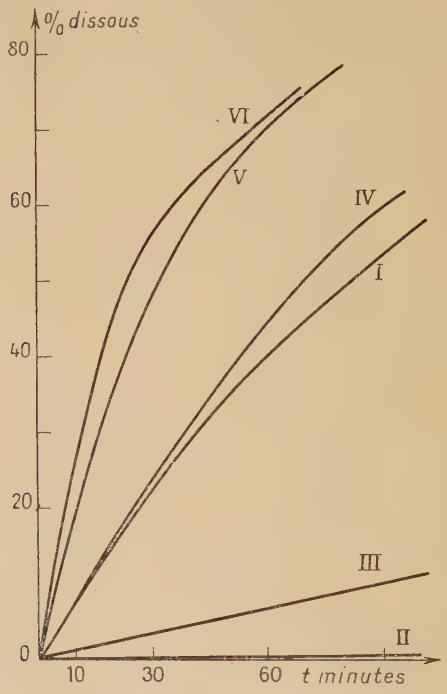


Fig. 3.

Ces résultats sont représentés par les courbes I à VI de la figure 4. Nous pouvons donc considérer, que la réaction d'hydrolyse des polyoxyméthylènes, est monomoléculaire par rapport au polymère, sauf en fin de réaction, par suite de la repolymérisation au sein de la solution déjà concentrée.

Les variations de la constante de vitesse (fig. 5) sont semblables pour les deux polyoxyméthylènes, elles sont également semblables aux variations obtenues par Lobering (46) et ses collaborateurs dans une étude antérieure sur le paraformaldéhyde. L'hydrolyse du polymère de haut degré est beaucoup plus lente que celle du polymère de bas degré de polymérisation, pour le même *p*H. Lobering et Jung (47) pensaient que cette vitesse de dissolution était le meilleur critère

pour déterminer rapidement le degré de polymérisation d'un polyoxyméthylène. Ceci n'est valable que pour des $pH \leqslant 8$, et pour des conditions expérimentales identiques, en particulier l'agitation du mélange et l'état de division du polymère. Lobering et Hilber (48) ont montré que cet état de division avait une influence considérable sur la vitesse de dissolution.

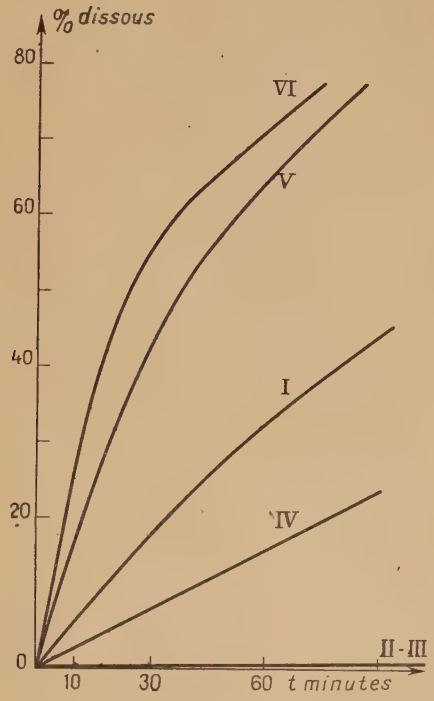


Fig. 4.

La différence de vitesse d'hydrolyse pour les deux polyoxyméthylènes considérés diminue considérablement pour les pH élevés. Ceci nous amène à penser que la réaction totale est la somme de deux réactions distinctes :

— une réaction liquide-solide du type :

$$HO(CH_2O)_nH + (n-1)H_2O \rightarrow nH_2C(OH)_2 \text{ soluble} ;$$

— une réaction de dépolymérisation de l'ion $H(CH_2O)_nO^-$ très faiblement soluble. La solubilité d'un tel ion augmente avec le pH, et pour des pH élevés elle peut devenir importante. La vitesse de dépo-

lymérisation de cet ion dépendrait peu de son degré de polymérisation.

Staudinger (49) a suivi au microscope l'attaque d'un monocristal de polyoxyméthylène par une solution tamponnée. Il a pu constater, qu'en milieu basique, il se produisait une dégradation continue du polymère à partir des extrémités de la chaîne oxy-carbonée, réaction de dégradation du type :

$$HO(CH_2O)_nH + H_2O \rightarrow H_2C(OH)_2 + HO(CH_2O)_{n-1}H\ldots$$

En milieu acide, au contraire, c'est l'ensemble de la chaîne qui est attaqué et fractionné en tronçons de méthylèneglycol.

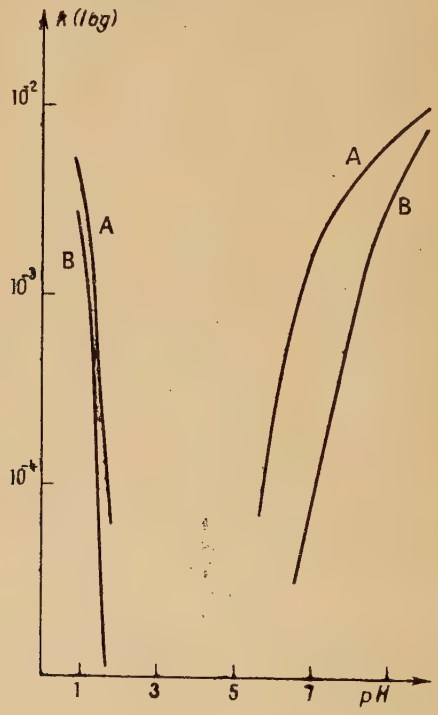


Fig. 5.

La dissolution des polyoxyméthylènes en milieu très basique. — Dans les expériences précédentes nous avons limité le *p*H de l'eau de dissolution à 12. C'est que pour des *p*H plus élevés la réaction est très différente.

Après une certaine période d'induction, il se produit une réaction très exothermique, à caractère autocatalytique, ne donnant pas une

solution de formaldéhyde, mais une solution contenant des produits d'aldolisation, c'est-à-dire des polymères du formaldéhyde du type sucre.

Nous avons ainsi pu extraire de l'alpha-acrose de la solution provenant de l'attaque de 100 g. de paraformaldéhyde par 200 cm³ d'une solution de $pH = 12,8$.

CHAPITRE V

LA DÉPOLYMÉRISATION DES POLYOXYMÉTHYLÈNESGLYCOLS

Sous l'action de la chaleur, les polyoxyméthylènes se dépolymérisent, en donnant essentiellement du formaldéhyde gazeux. Cette réaction se produit avec tous les polyoxyméthylènes en chaînes, et les impuretés du formaldéhyde gazeux dépendent des terminaisons des chaînes. Dans les conditions habituelles, cette réaction est lente, de plus en plus lente lorsque le degré de polymérisation du polymère considéré est plus élevé.

Même dans le cas des paraformaldéhydes, il faut des semaines pour que la tension d'équilibre s'établisse au-dessus du polymère dans une enceinte vide d'air. Par exemple, au bout de trois mois, l'alpha-polyoxyméthylène a donné une pression de 4,2 mm. de mercure, et l'on ne peut garantir que l'équilibre soit atteint. Il est difficile, dans ces conditions, de déterminer avec précision la tension d'équilibre de dépolymérisation des polyoxyméthylènes.

Cette étude a été entreprise pour le paraformaldéhyde par Nordgren (50) puis par Nielsen et Ebers (51). Nous donnons ci-dessous quelques-uns de leurs résultats :

Nordgren		Nielsen et Ebers	
$t°$	p. de dépolymérisation	$t°$	p. de dépolymérisation
10	0,84 mm.	65	156 mm.
25	1,45 »	80	246 »
37	5 »	90	331 »
51	10,32 »	110	401 »
58	13,56 »	120	586 »

On remarque immédiatement l'énorme différence entre les deux séries de résultats pour des températures voisines, 58° et 65° par

exemple. Cette différence ne peut pas s'expliquer par des degrés de polymérisation différents pour les deux paraformaldéhydes considérés ; nous verrons ultérieurement comment il est possible de l'expliquer.

Les résultats de Nordgren rentrent dans le cadre de la formule empirique de Lacy (voir p. 18). Ils correspondent à la tension de vapeur d'une solution fictive de formaldéhyde qui contiendrait en poids 95 o/o de formaldéhyde ; c'est à peu près la composition du paraformaldéhyde.

Nous avons suivi cette dépolymérisation dans le cas du paraformaldéhyde en opérant de la façon suivante :

— Une certaine quantité de paraformaldéhyde est placée dans un ballon, placé lui-même dans un thermostat. Le ballon est relié à un manomètre à mercure et à un dispositif de pompage.

Le thermostat est porté à la température voulue, et l'on fait dans le ballon un vide très poussé (inférieur à 1/100 mg. de Hg) lorsque l'équilibre thermique est réalisé au sein du polyoxyméthylène.

On isole alors l'ensemble ballon-manomètre, et on peut suivre la variation de pression.

Nous avons constaté les phénomènes suivants :

— Pour des températures inférieures à 60° la réaction de dépolymérisation est infiniment lente, et il n'est pas possible de suivre les variations de la pression.

— Pour les températures supérieures à 60° la réaction s'accélère et les tensions de vapeur obtenues sont beaucoup plus élevées que pour les basses températures. Nous avons obtenu deux régimes de dépolymérisation correspondant respectivement aux résultats de Nordgren et à ceux de Nielsen. A 70° par exemple, une tension de 237 mm. de Hg est obtenue après 10 min., et l'équilibre est pratiquement atteint.

Nous nous trouvons donc vraisemblablement en face de deux réactions différentes :

— *aux basses températures :* des réactions topochimiques du type signalé par Staudinger lors de l'étude de la distillation de la solution de formaldéhyde :

$$H(CH_2O)_nOH + CH_2O \rightarrow H(CH_2O)_{n+1}OH$$

réactions entre le formaldéhyde monomère résultant de la dépolymérisation de certaines molécules et les molécules polymérisées restantes ;

— *aux températures plus élevées :* la décomposition du polyoxyméthylène est suffisamment rapide pour que la réaction précédente n'ait plus un rôle important.

Si la première réaction se produit effectivement, elle doit se traduire par une augmentation du degré de polymérisation du polymère

solide, c'est-à-dire par un accroissement des dimensions des molécules de ce polymère.

Nous avons comparé deux échantillons de paraformaldéhyde, l'un venant d'être préparé, l'autre ayant séjourné sous vide à 45° pendant quatre jours, par la méthode de la diffusion centrale des rayons X, suivant la technique mise au point par Brusset (52).

Les deux préparations diffusent, et nous donnons ci-dessous les résultats de l'analyse de la tache de diffusion centrale, pour des clichés obtenus dans les mêmes conditions. Les différents symboles ont le sens habituel.

A) Paraformaldéhyde frais

d cm.	2L mm.	$K\varepsilon^2 = L^2/100$	100 log d/d_0	log 100 log d/d_0
2	30	2,25	98,9	1,996
3	32,8	2,69	81,6	1,911
5	37,7	3,55	59	1,77
7	42,5	4,51	44,4	1,647
10	49,5	6,13	29	1,462
12	56	7,8	21	1,322
15	71	12,6	11,4	1,056
17	91	20,7	6	0,778

B) Paraformaldéhyde chauffé

2	30	2,25	98,9	1,996
3	33	2,73	81,6	1,911
5	37,8	3,57	59	1,77
7	42,7	4,57	44,4	1,647
10	49,8	6,2	29	1,462
12	55,5	7,7	21	1,322
15	68	11,6	11,4	1,056
17	90	20,2	6	0,778

Les caractéristiques $\log I = f(\varepsilon^2)$ sont représentées par la figure 6. Elles ne sont pas rectilignes, le polymère n'étant évidemment pas constitué de molécules identiques. Nous ne pouvons donc pas déduire de ces courbes la longueur du rayon de giration des particules de polyoxyméthylène.

Cependant nous constatons que la caractéristique correspondant au paraformaldéhyde chauffé est située au-dessous de celle du paraformaldéhyde frais pour les grands angles de diffusion, c'est-à-dire dans le domaine de diffusion des petites molécules.

Nous pouvons donc conclure que dans le paraformaldéhyde chauffé, le nombre des petites molécules est plus faible que dans le para-

formaldéhyde normal. Comme par ailleurs la caractéristique B se redresse plus vite que A nous pouvons également en conclure que la taille « moyenne » des molécules de B est plus grande que celles de A.

Ceci vient confirmer les mécanismes que nous avons proposé pour expliquer la dépolymérisation des polyoxyméthylènes.

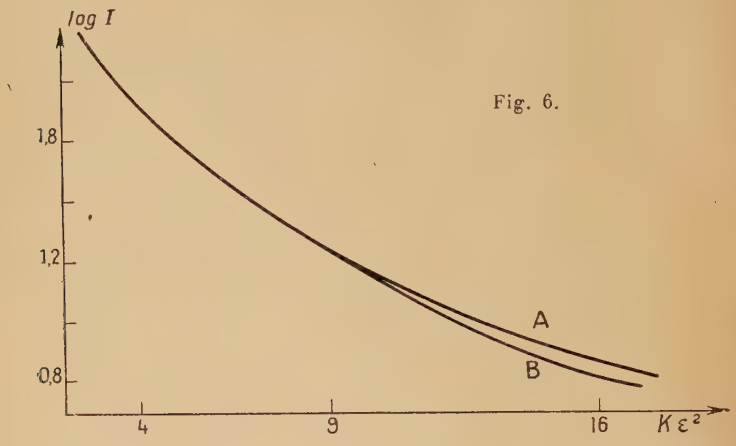


Fig. 6.

TROISIÈME PARTIE

LA POLYMÉRISATION DU FORMALDÉHYDE GAZEUX

Nous avons déjà signalé les très grandes difficultés rencontrées pour conserver, à — 80°, le formaldéhyde, même très pur. Lorsque la température est plus élevée, l'aptitude à la polymérisation augmente considérablement et vers — 20° il est pratiquement impossible de conserver du formaldéhyde liquide pendant plus d'une heure ; il se prend en une masse solide de polyoxyméthylènes.

Cette facilité de polymérisation se conserve pour le formaldéhyde gazeux. Hoffmann (53), Van't Hoff (54), Auerbach et Barschall (55) ont signalé que le formaldéhyde monomère gazeux se transformait, assez lentement d'ailleurs, en un produit solide semblable aux polyoxyméthylènesglycols.

Plus récemment, Trautz et Ufer (56) et Spence (57) ont repris l'étude de cette polymérisation au point de vue cinétique en étudiant les variations de pression, à volume constant, d'une certaine quantité de

formaldéhyde gazeux. Spence en particulier précise que cette étude a été faite dans des récipients en pyrex.

Ces auteurs ont attribué à cette réaction un mécanisme hétérogène lié à une adsorption aux parois suivant le mécanisme de Nernst. En examinant leurs résultats, on constate que la constante K_1 de réaction monomoléculaire, calculée suivant la formule classique, commence par croître, puis décroît et se stabilise — autour de 58 dans les résultats de Trautz et Ufer, entre 11 et 8 dans ceux de Spence — puis décroît très rapidement pour des pressions inférieures à 200 mm. de mercure. La constante bimoléculaire K_2 calculée dans les mêmes conditions, après une période de croissance puis de décroissance, croît à nouveau pour se stabiliser pour des pressions inférieures à 200 mm. de Hg et enfin subit à son tour une décroissance rapide pour de faibles pressions.

Les auteurs cités ont négligé la première phase de la réaction et ont annoncé que la réaction était monomoléculaire au-dessus d'une pression de 200 mm. de Hg, et bimoléculaire en dessous de cette pression ; la réaction se produisant aux parois.

Spence a par ailleurs constaté que le dépôt de polyoxyméthylènes sur les parois modifiait les résultats expérimentaux. Dans certaines de ses expériences, les domaines de stabilité des constantes K_1 et K_2 n'apparaissent plus, les vitesses de réaction sont beaucoup plus petites et la première phase de la réaction semble avoir disparu.

En conclusion, d'après les résultats de Spence eux-mêmes, l'hypothèse d'une réaction monomoléculaire semble peu prouvée, et c'est pour cela que nous avons repris l'étude de cette réaction de polymérisation d'une façon systématique.

CHAPITRE PREMIER

DESCRIPTION DE L'APPAREIL

Après de nombreuses modifications apportées à des appareils antérieurs, l'appareillage qui a finalement été utilisé pour étudier la polymérisation du formaldéhyde gazeux est représenté par les figures 7 et 8. C'est un appareil triple qui nous a permis d'augmenter les possibilités de mesure. Sur la figure 7 l'appareil central a été modifié pour suivre la dépolymérisation de l'alphapolyoxyméthylène (voir la deuxième partie de ce travail).

Chaque appareil comprend trois parties :

a) un dispositif de pompage commun aux trois appareils ;

b) une partie servant à la préparation du formaldéhyde monomere gazeux;

c) le tube laboratoire.

Nous allons étudier séparément ces trois parties.

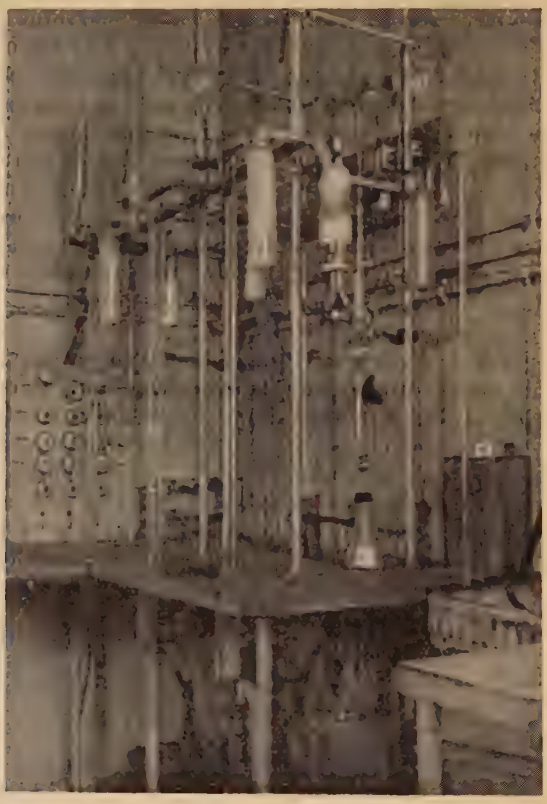


Fig. 7.

Le dispositif de pompage. — Entre chaque expérience il faut purger l'appareil de l'air ou du formaldéhyde gazeux qu'il peut contenir. Pour cela nous avons fait le vide et nous sommes descendu à une pression de gaz résiduels inférieure à 10^{-4} mm. de mercure, en utilisant l'appareillage suivant :

1° une pompe à huile, à palettes, Mégavac ;

2° une trompe à vapeur de mercure;

3° un piège à air liquide.

Il est indispensable d'utiliser tout cet ensemble, car tous les tubes se recouvrent rapidement de polyoxyméthylènes qui ne se dépolymérise que très lentement. Le piège à air liquide arrête ces vapeurs de formaldéhyde qui sans cela iraient se condenser dans la pompe à huile. Mais malgré ce piège, il est nécessaire de changer fréquemment l'huile de la pompe, car les polyoxyméthylènes en suspension peuvent abîmer les parties mécaniques de celle-ci : axes, cylindres, palettes.

Une jauge de Mac Leod permet de contrôler le vide obtenu sur la rampe commune aux trois appareils.

Nous avons constaté que la durée de ce vide de 10^{-2} mm. influait sur les résultats expérimentaux. Il est certain qu'un pompage prolongé élimine davantage les gaz ou les polyoxyméthylènes adsorbés par les parois du tube laboratoire. Sauf lorsqu'une indication contraire sera donnée le tube laboratoire est resté pendant trois heures sous un vide de 10^{-2} mm. avant d'être utilisé.

La préparation du formaldéhyde monomère gazeux. — L'appareil utilisé est schématisé en A sur la figure 8. Pour produire le formaldéhyde gazeux on s'adresse habituellement à la décomposition des polyoxyméthylènes par la chaleur. Mais le gaz ainsi obtenu est impur et il est indispensable de le purifier.

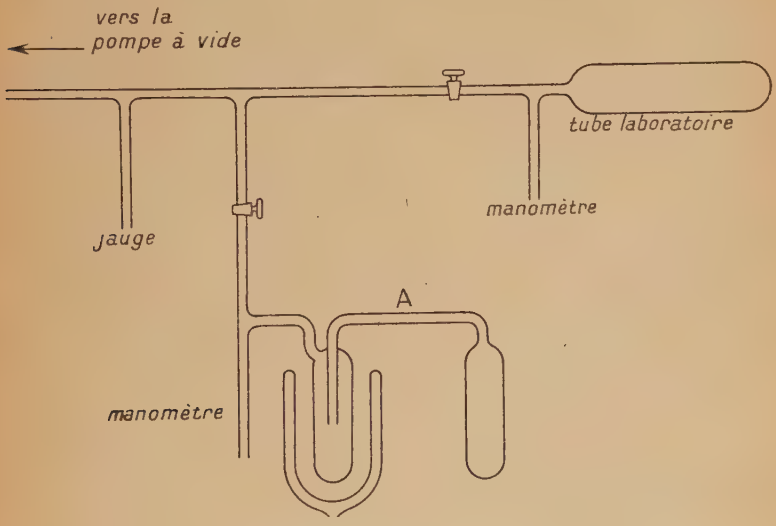


Fig. 8.

Dans notre appareil la décomposition du polyoxyméthylène est effectuée sous une pression initiale de 10^{-2} mm. de mercure par chauffage vers 100°, le chauffage étant assuré électriquement. Dans

ces conditions la décomposition est très rapide, et la principale impureté est constituée par la vapeur d'eau provenant de la cassure des extrémités des chaînes de polyoxyméthylènesglycols.

Comme nous partons de polyoxyméthylènes à haut degré de polymérisation — moins de 1 o/o d'eau combinée — et que nous avons vu que le chauffage sous vide augmente le degré de polymérisation, après quelques opérations, il ne reste que des traces indosables de vapeur d'eau.

Nous nous sommes contenté d'une seule décomposition de nos polymères. Mais les traces d'eau, infimes, contenues dans le formaldéhyde empêchent sa conservation dans le piège où se rassemble le formaldéhyde liquide, piège qui se recouvre rapidement d'un dépôt de polyoxyméthylènes. Pour obtenir du formaldéhyde pouvant être conservé quelques heures à — 80° il serait indispensable de procéder à une nouvelle distillation.

Dans notre appareil nous produisons le formaldéhyde au moment de l'expérience. Le formaldéhyde brut est condensé dans un piège refroidi à une température inférieure à — 80°. Au moment de remplir le tube laboratoire le vase Dewar contenant le réfrigérant est retiré et le piège est chauffé vers 100°. Le formaldéhyde liquide est volatilisé et le polyoxyméthylène très pur déposé sur les parois du piège est décomposé. Un manomètre à mercure permet de constater la pression de formaldéhyde existant dans cette partie de l'appareil.

Pour éviter une polymérisation dans les tubes de communication des différentes parties de l'appareil, tous ces tubes sont chauffés vers 100° par des résistances électriques et calorifugés.

Le tube laboratoire. — Par un système de robinets le formaldéhyde monomère gazeux est alors introduit dans le tube d'expérience. Au cours de nos travaux nous avons utilisé des tubes de forme et de volume différents qui seront indiqués en même temps que les résultats.

Nous avons suivi la variation de pression à l'intérieur du tube à l'aide d'un manomètre à mercure. La réaction de polymérisation a également lieu dans le tube manométrique. Pour éviter une variation importante de la capillarité du mercure par suite du dépôt de polyoxyméthylène nous avons été amené à prendre des tubes manométriques de gros diamètre. En fait les tubes utilisés ont 8 mm. de diamètre intérieur. Mais nous avons créé ainsi un volume « nuisible » extérieur au tube laboratoire, volume qui atteint 25 cm^3.

Pour les expériences effectuées à la température du laboratoire nous avons compté ce volume « nuisible » dans le volume total. Nous ne mesurons donc plus des variations de pression à volume constant, puisque pour les tubes les plus utilisés — de 250 cm^3 de volume — la variation de volume atteint 10 o/o entre le début et la fin de la

réaction. Nous avons donc effectué une correction de pression en utilisant simplement la loi de Mariotte :

$$p_0 = p.V_0/V_0 - v$$
$$= p.(1 + v/V_0)$$

V_0 étant le volume initial,
v la variation de volume,
p la pression mesurée,
p_0 la pression corrigée.

Pour les expériences à températures plus élevées le tube laboratoire est placé dans un four construit de façon à donner une température pratiquement constante jusqu'à quelques centimètres des extrémités. Un régulateur dilatométrique permet de maintenir une température constante à 3° près aux environs de 100°.

Ces expériences ont été effectuées dans un appareil pour lequel le volume nuisible était sensiblement plus petit. Le tube manométrique est chauffé au-dessus de 100° de façon à éviter la polymérisation dans ce tube. Ce chauffage est assuré par une résistance électrique enroulée autour du tube. Un contact mobile permet de ne chauffer qu'au-dessus du niveau du mercure.

Le volume nuisible est bien éliminé, mais l'équilibre thermique de la colonne de mercure est imparfait, ce qui introduit des erreurs dans la mesure de la pression. Nous avons négligé ces erreurs.

Cet appareillage nous a causé de nombreux déboires :

— Le tube laboratoire était initialement soudé au robinet de remplissage. Pour le nettoyer nous étions obligé de casser la soudure et de la refaire. Mais les traces de polyoxyméthylènes restant sur les deux parties du tube, rendaient cette soudure très fragile. Aussi malgré les risques de fuites, nous avons remplacé cette soudure par un assemblage par rodages graissés à la silicone.

— Les robinets de communications utilisés sont des robinets à vide à boisseau fermé. Ce boisseau se remplit de formaldéhyde à chaque expérience, formaldéhyde qui se polymérise sur le boisseau et la clé du robinet. Les robinets perdent alors rapidement leurs qualités car le dépôt de polyoxyméthylène raie le boisseau. D'autre part, le dépôt dans l'angle de raccordement du fond sphérique du boisseau et de la clé bloque les robinets.

Pour pallier ces inconvénients nous avons utilisé un seul robinet à trois voies dans le même plan pour assurer toutes les communications d'un appareil. Ce robinet doit être changé fréquemment. Les dernières expériences ont été faites avec un robinet à trois voies sans fond, avec une clé pleine. Ce robinet nous a donné toute satisfaction.

L'ensemble de l'appareil est très fragile, et pour éviter des tensions, il n'est pas fixé mais simplement supporté par des traverses.

CHAPITRE II

LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les expériences de Spence ont montré que l'existence d'un dépôt sur les parois du tube laboratoire modifiait les résultats. Aussi les premières séries de mesures que nous allons donner se rapportent à des tubes neufs. Dans ces mesures nous avons fait varier successivement les différentes variables : rapport du volume du tube à sa surface, concentration initiale, température.

Les constantes de vitesse, suivant des mécanismes mono- ou bimoléculaires ont été calculées par les formules habituelles, en prenant la pression comme variable :

$$K_1 = 1/t.\log p_0/p$$
$$K_2 = 1/t.(p_0 - p)/p_0.p$$

p_0 étant la pression initiale et p la pression à l'instant t.

A. — Influence de v/s

Dans cette série d'expérience nous avons fait varier la forme et le volume du tube laboratoire, la température (20°) et la concentration initiale (voisine de 600 mm. de mercure) restant fixes. Dans les tableaux ci-contre, nous avons fait figurer dans la troisième colonne le pourcentage de formaldéhyde polymérisé.

Ces résultats sont traduits par les courbes des figures 9 et 10, représentant respectivement les variations de la pression et de la vitesse en fonction du temps.

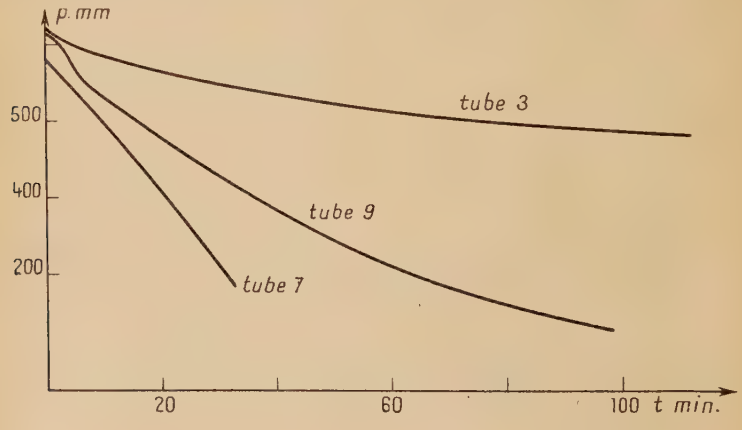


Fig. 9.

a) *Tube 3.* — $v = 280$ cm³, $v/s = 1.2$.

t min.	p. mm. de Hg	ρ	10^4 K_1	10^6 K_2
0	621			
1	616,4	0,74	32,3	12
2	607,6	2,16	47,4	17,8
5	601	3,2	28,4	10,7
10	588	5,3	23,7	9
20	567	8,7	19,7	7,7
30	551,4	11,2	17,2	6,8
40	541	12,9	15	5,9
60	521	16,1	12,7	5,1
90	490	21,1	11,4	4,9
120	46[illegible]	24,8	10,3	4,4

b) *Tube 7.* — $v = 280$ cm³, $v/s = 1$.

0	575			
1	569,6	0,94	41	16,5
2	562	2,25	49,6	20,1
5	542,6	5,[illegible]	50,4	20,7
8	518	9,9	56,7	23,8
10	503	12,5	58,1	24,9
15	458	20,4	65,9	29,6
20	410	28,7	73,4	35
25	359	37,4	82	41,7
27	342	40,5	83,5	44

c) *Tube 9.* — $v = 300$ cm³, $v/s = 0{,}3$.

0	617			
1	608	1,45	68,9	23,8
5	553,5	10,3	94,3	37,2
10	516,4	13	60	24,4
20	478,5	22,4	55,2	23,4
30	436,6	29,2	50	22,3
60	320,5	48	47,4	35
90	248	59,7	44	26,9
12[illegible]	222,8	64	37	26,2

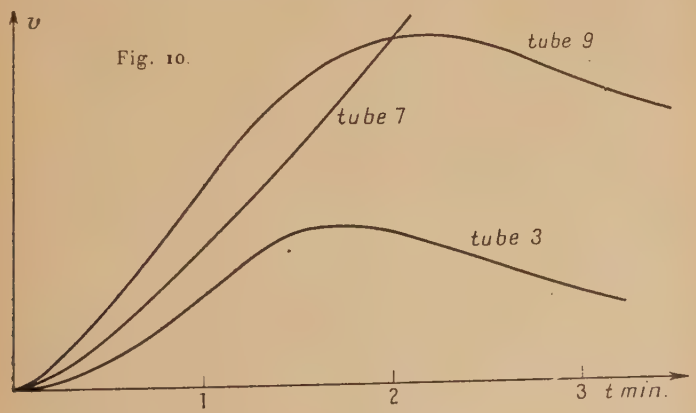


Fig. 10.

Dans cette série d'expériences, nous retrouvons en général pour la réaction, l'évolution globale indiquée précédemment, avec des vitesses comprises entre celles indiquées par Trautz et Ufer et celles de Spence. Mais si nous regardons l'expérience sur le tube 7, nous voyons que la phase initiale d'accélération de la réaction peut prendre une importance considérable.

B. — Influence de la pression initiale

Ces expériences ont porté sur des tubes identiques, à une température constante de 90°, pour des pressions initiales variant de 130 à 470 mm. de mercure. Les résultats de 4 d'entre elles sont consignés dans les tableaux ci-après.

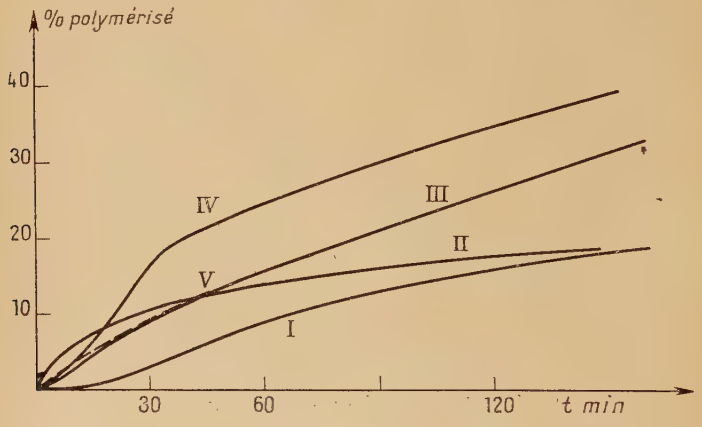


Fig. 11.

Les figures 11 et 12 représentent respectivement les variations du rendement de la réaction et de la vitesse en fonction du temps. L'évolution de la réaction apparaît très différente suivant les expériences.

Les variations de concentration initiale ne suffisent pas pour expliquer ces variations dans l'allure de la réaction. L'influence de la température est également très masquée, comme le montre, sur la figure 11, la courbe V représentant l'expérience faite sur le tube 3 à 20°. Par ailleurs, l'expérience correspondant à une pression initiale de 194,5 mm. de mercure présente le même développement total que pour des pressions plus élevées ; la constante K_1 ne décroît rapidement que pour des pressions inférieures à 100 mm. de Hg. Les

a) $p_0 = 194{,}5$ mm. de mercure.

t. min.	p. mm. de Hg	p	10^4 K_1	10^6 K_2
0	194,5			
10	194	0,25	1.12	1,23
20	191,6	1,5	3,26	3,9
30	188	3,5	4,9	6,2
60	177	9	6,8	8,5
120	164	15,7	6,2	7,9
180	154,7	20,6	5,5	7,4
1 440	101,3	4 ,8	2	3,3
14 400	48,2	75,5	0,42	0,1

b) $p_0 = 350{,}9$ mm. de mercure.

0	350,9			
5	335,8	4,3	38	25
10	329,3	6,2	27,6	19
20	321,3	8,5	19,1	13
30	315,3	10,1	15,1	11
60	301,3	13,5	10,5	7,5
120	288	18	7,1	5,5
180	276,8	20,8	5,7	4,1
1 440	182,8	48	2	1,8
8 640	81,2	77	0,7	1,1

c) $p_0 = 390$ mm. de mercure.

0	390			
5	385,2	1,2	10,7	6
10	379,7	2,6	11,6	7
20	366,4	6,1	13,5	9
30	355,5	8,8	13,4	8
60	328,3	15,8	12,2	8
120	288,5	26	10,9	7,5
180	255,2	34,6	10,2	7,4
1 440	80,6	79,4	4,7	6,8

d) $p_0 = 463{,}8$ mm. de mercure.

0	463,8			
5	453,1	2,3	20,3	10
10	443,3	4,4	19,6	10
20	417,1	10,1	23	12
30	393,4	15,1	23,8	13
40	355,5	23,4	22,7	16
60	348,4	25	20,7	12
120	304	34,5	15,3	9,5
1 440	115	75,5	4,2	4,5

conclusions de Spence ne s'appliqueraient qu'à ses propres expériences.

La comparaison des expériences *b* et *c* nous montre que pour des

conditions initiales voisines, l'évolution de la réaction peut être fort différente. Ceci nous interdit de faire la moyenne de plusieurs résultats expérimentaux pour obtenir une plus grande précision.

Ces expériences doivent être considérées comme fondamentalement non reproductibles. D'une expérience à l'autre une grandeur expérimentale varie. Cette grandeur ne peut être que l'influence de la paroi, influence plus complexe que celle prévue par le mécanisme de

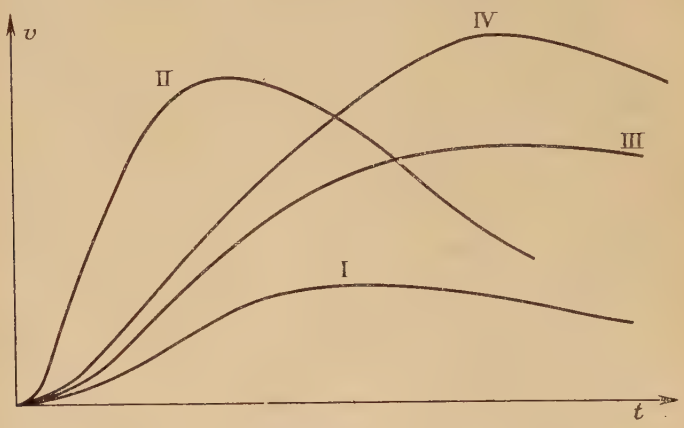


Fig. 12.

Nernst. Rappelons que Spence avait déjà signalé que l'allure de la réaction était différente dans des tubes recouverts de polyoxyméthylène.

Nous nous sommes proposé l'étude de l'influence de la paroi, et tout d'abord l'influence du dépôt sur la paroi.

C. — La saturation de la paroi

Nous avons répété plusieurs fois de suite la polymérisation dans le même tube en opérant comme suit :

Une première polymérisation étant en cours dans le tube laboratoire, nous réintroduisons du formaldéhyde gazeux, à un certain moment, pour ramener la pression au voisinage de la pression initiale précédente — il est pratiquement impossible de se ramener à une pression identique — et nous suivons à nouveau la variation de pression. Nous avons répété ce processus jusqu'à 8 fois de suite.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

a) *Tube 7.* — La première expérience a été indiquée p. 43.

t. min.	p. mm. de Hg	ρ	10^4 K_1	10^6 K_2
2) 0	655			
5	565	13,7	128,4	48,4
8	503,4	23,1	142,8	57
10	462	29,5	151,6	63,8
15	370	43,5	165,4	78,3
17	336	48,6	170,5	85
3) 0	609			
1	582	4,4	197	75,5
2	552	9,4	213,4	85
5	473	22,3	219,5	94,4
8	398	35,8	230,9	112,5
10	356	41,9	233,2	117,5
4) 0	580			
2	500	13,8	322,3	138
5	403	30,5	316	151,4
7	351	39,5	311	160,7
5) 0	556			
2	475	14,5	342	152
5	375	32,5	342	173
6	352	30,6	331	174

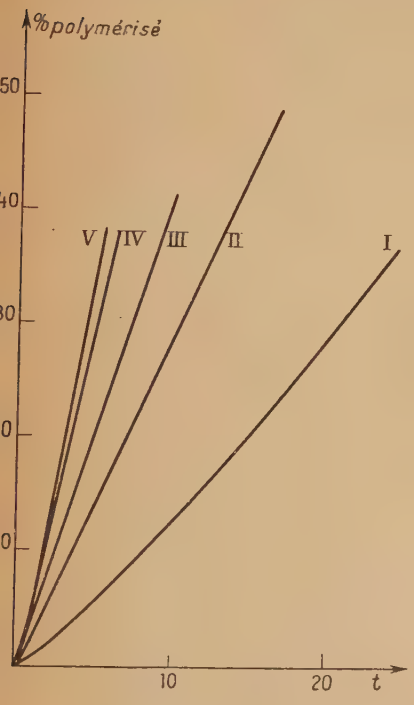


Fig. 13.

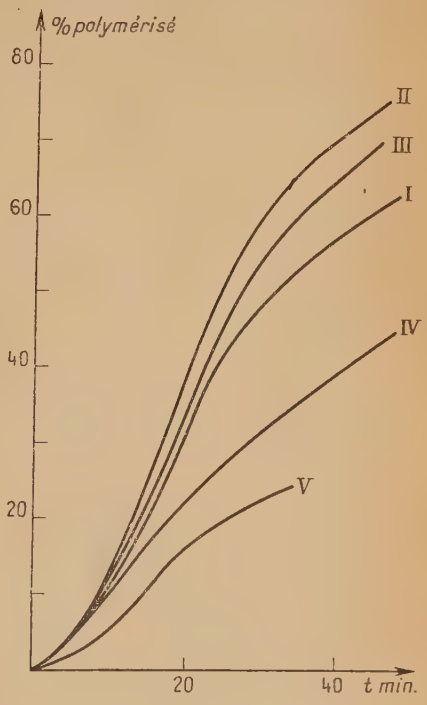


Fig. 14.

Ces 5 expériences successives sont représentées par la figure 13. Dans chaque expérience la vitesse est de plus en plus grande, et si nous considérons les constantes K_1 et K_2, nous voyons que ces constantes de vitesse croissent d'une expérience à l'autre, et que pour les trois premières expériences leurs variations semblent continues. Tout se passe comme si les expériences successives constituaient des tronçons séparés d'une même expérience théorique à vitesse constamment croissante.

Au cours de ces expériences le tube laboratoire présente un aspect particulier. Alors que dans la plupart des cas le dépôt sur les parois semble continu, ici certains points de la paroi jouent un rôle spécial, et le dépôt se développe à partir de ces points pour retomber ensuite dans le bas du tube.

b) *Tube 2.*

t. min.	p. mm. de Hg	p	10^4 K_1	10^6 K_2
1) 0	505			
10	498	11,8	54,8	23,7
20	389	31,1	81	40
35	270	52,1	91,5	55,1
65	154	72,8	87	72,6
2) 0	574,4			
10	504,4	12,2	56,4	24,2
20	346,2	39,7	109,8	57,2
30	231,3	59,6	131,6	85,8
60	108,4	81,5	120,7	125
90	68,5	88,2	102,7	143
3) 0	592,4			
10	538,2	9,2	41,6	17
20	390,4	34,1	90,5	43
35	234,4	60,4	161	73
55	148,5	75	93	91,8
4) 0	536,6			
10	480	10,6	48,3	22
20	423	21,2	50,6	25
30	371	30,9	53,4	28
60	201	62,6	54,4	52
5) 0	537			
10	511	4,9	21,5	9,5
20	460	15,7	33,6	17
30	411	23,4	35,4	19

Ces résultats sont représentés par la figure 14. Nous voyons que (2) est plus rapide que (1) mais que dès (3) la vitesse diminue pour être très faible en (5). Contrairement à ce que nous avons trouvé dans la série précédente nous retrouvons dans chaque expérience les différentes étapes de la réaction générale : accélération puis ralentissement de la réaction avec augmentation de l'ordre.

c) *Tube 5.*

t. min.	p. mm. de Hg	ρ	10^4 K_1	10^6 K_2
1) 0	617			
5	511	17,2	163	67
10	423	31,4	164	74
20	317	48,6	145	77
30	251	59,2	130	79
60	157	74,5	99	79
2) 0	617			
5	531	13,9	132	52
10	451	26,9	136	60
20	343	44,4	127	65
30	282	54,2	113	61
60	186	70	87	61
3) 0	618			
5	558	9,7	89	35
10	499	19,3	93	39
20	417	32,6	85	39
30	373	39,7	73	36
60	269	56,5	60	35

Ces résultats sont représentés par la figure 15, et nous voyons que pour ce tube la réaction est de plus en plus lente.

En résumé la polymérisation du formaldéhyde dépend considérablement du dépôt sur les parois, mais les variations de la vitesse dépendent du tube.

Nous nous sommes proposé de détruire ce dépôt de polyoxyméthylène et de régénérer la paroi.

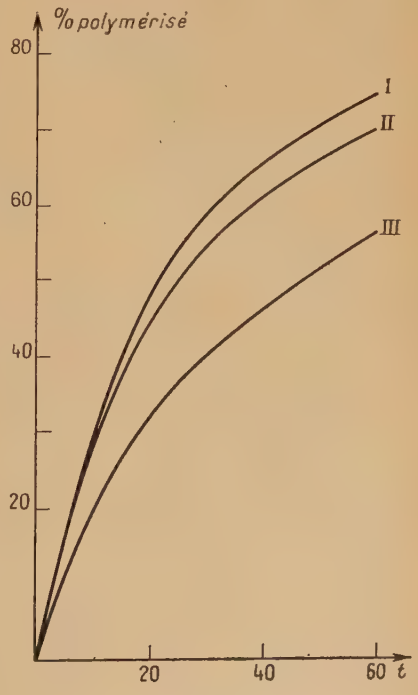


Fig. 15.

D. — La régénération de la paroi

Pour détruire le polyoxyméthylène déposé sur les parois du tube nous pouvons penser à trois moyens :

a) destruction sous vide par la chaleur, c'est-à-dire dépolymérisation du polymère ;

b) oxydation brutale par l'acide nitrique fumant ;

c) dissolution dans une solution concentrée de soude.

Ce dernier moyen s'est montré inutilisable. Après un bain de 2 heures dans une solution concentrée de soude, le tube est toujours aussi opaque.

Nous avons utilisé les deux premières méthodes, mais nous n'avons jamais pu rendre au tube sa transparence initiale. Le dépôt semble lié fortement à la paroi.

Essai à 90°.

t. min.	p. mm. de Hg	ρ	$10^4 K_1$	$10^6 K_2$
1) 0	390			
5	385,2	1,2	11	6
10	379,7	2,6	12	7
20	366,4	6,1	14	9
30	355,5	8,9	13	8
60	328,3	15,8	12	8
2) 0	356,2			
10	347,2	2,5	11	7
20	332,5	6,6	14	10
30	322,1	9,6	15	10
65	306,1	14	10	7
3) 0	392,9			
4	385,4	1,9	21	12
10	376,9	4,1	18	11
30	363,8	7,4	11	7
60	346,4	11,8	9	7
4) 0	389			
5	348,8	10	92	60
10	326,4	16,1	76	49
20	291,1	25,2	63	43
30	270,1	30,6	53	35

Essai à 20°.

1) 0	579			
5	547	5,5	49	20
10	506	12,6	58	25
20	425	26,6	67	31
30	366	36,8	66	34
60	241	58,4	47	49
2) 0	579			
5	541	6,2	59	23
10	500	13,6	64	27
20	434	25	63	29
30	379	34,5	61	30
65	251	56,5	40	36
3) 0	560			
5	541	3,4	30	13
10	513	8,4	38	16
20	466	16,8	39	18
30	431	23	38	18
70	336	40	32	17

a) *Dépolymérisation du dépôt.* — Nous donnons, page 46, le résultat de deux séries d'essais, les uns portant sur des polymérisations à 90°, les autres sur des opérations à 20°. Entre chaque remplissage le tube est porté sous vide, à 200° pendant 2 heures. Pour la série à 90° le nettoyage est effectué sur place et le vide est de l'ordre de 1/10 de millimètre de Hg ; pour la série à 20° il s'agissait du vide d'une trompe à eau.

Les courbes 16 et 17 représentent ces résultats, et nous voyons que la dépolymérisation sous vide par la chaleur, ne rend pas au tube

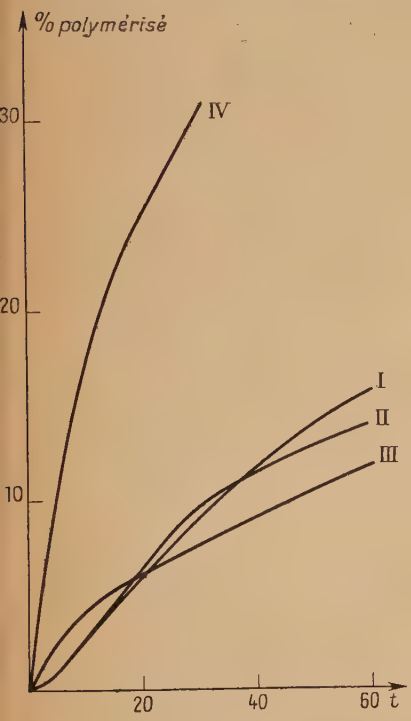


Fig. 16.

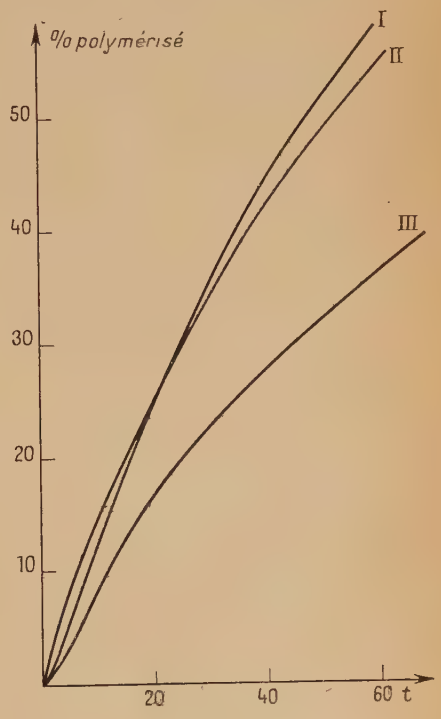


Fig. 17.

laboratoire ses propriétés initiales. Nous devons d'ailleurs remarquer que les deux essais ci-dessus ne correspondent pas à des mécanismes semblables :

— Dans la série d'expériences à 20°, le tube à chaque expérience, se trouve à deux reprises rempli d'air qui peut venir s'adsorber sur les parois et en modifier les propriétés.

— Dans la série à 90°, au contraire, le tube est plein d'air avant la

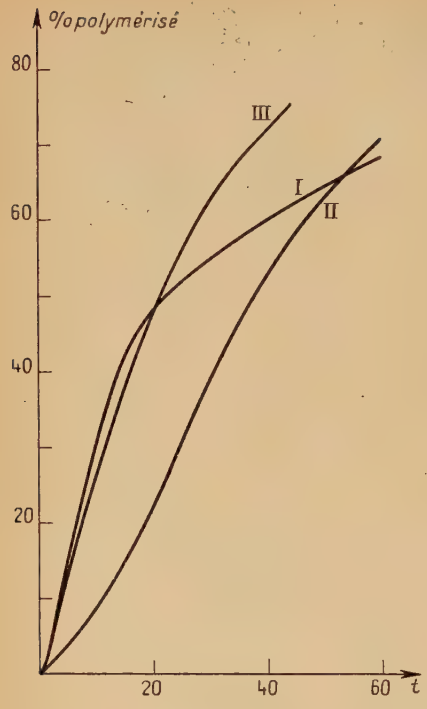


Fig. 18.

première expérience, mais par la suite la paroi reste isolée du milieu extérieur, et seule intervient la modification de structure de la paroi, et les traces de polyoxyméthylènes qu'elle peut adsorber.

b) *Oxydation du dépôt par l'acide nitrique fumant.* — Entre deux expériences successives, le tube est rempli d'acide nitrique fumant, et abandonné dans ces conditions pendant 2 heures. Il est ensuite rincé plusieurs fois, égoutté et séché.

Ces résultats sont traduits par les courbes de la figure 18, et nous pouvons constater que l'oxydation du polyoxyméthylène déposé ne rend pas aux parois leurs propriétés initiales.

En conclusion, le facteur essentiel de cette réaction est la paroi, élément essentiellement variable.

	t. min.	p. mm. de Hg	ρ	10^4 K_1	10^6 K_2
1)	0	570			
	5	489	14,2	133	60
	10	392	31,2	163	80
	20	294	48,5	144	82
	30	256	55,1	116	72
	60	188	68	80	60
2)	0	557			
	5	529	5	45	20
	10	509	8,6	39	20
	20	439	21,2	51	24
	30	337	39,5	73	39
	60	163	70,7	89	72
3)	0	570			
	5	498	12,6	117	50
	10	419	26,5	113	63
	20	297	48	142	81
	30	211	63	144	99
	45	133	75,6	136	121

CHAPITRE III

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Du point de vue cinétique pur, cette étude se solde par un échec. Il n'est pas possible de déterminer la loi d'évolution d'un phénomène lorsqu'on n'est pas maître des divers facteurs qui le conditionnent, ce qui se produit ici pour la paroi. La seule possibilité pour éliminer ce facteur d'indétermination consistera sans doute en une analyse statistique des résultats expérimentaux, analyse très complexe.

Dans tous les cas nous sommes obligés à l'abandon des conclusions de Spence, concernant une réaction mono ou bimoléculaire.

Les résultats expérimentaux nous ont permis malgré tout d'expliquer la polymérisation du formaldéhyde.

L'évolution de la vitesse de cette réaction peut toujours être représentée par une courbe semblable à celles des figures 10 et 12. La partie ascendante de la courbe dure plus ou moins longtemps, monte plus ou moins haut, mais cette représentation est générale.

Nous connaissons deux types de réactions présentant une telle variation de la vitesse :

— des réactions en chaînes plus ou moins ramifiées, pour lesquelles l'évolution de la réaction diminue la vitesse de formation des centres actifs, et les possibilités de ramification des chaînes ;

— des réactions autocatalytiques dans lesquelles les produits de la réaction viennent gêner les possibilités catalytiques de certains centres.

Les renseignements cinétiques que nous possédons ne nous permettent pas de choisir entre ces deux mécanismes. Cependant des considérations d'ordre chimique nous ont permis de proposer un mécanisme.

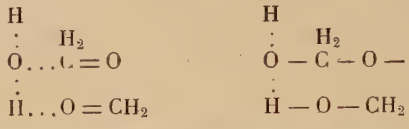
Le rôle de l'eau dans la polymérisation du formaldéhyde. — La littérature signale que le formaldéhyde absolument anhydre ne se polymérise pas. Notre formaldéhyde contient certainement des traces d'humidité, et nous avons tout d'abord attribué à ces traces de vapeur d'eau un rôle initiateur dans cette polymérisation.

Le mécanisme serait le suivant :

1) adsorption des molécules d'eau sur la paroi. Cette adsorption introduit des perturbations dans la molécule d'eau, perturbations que nous ne chercherons d'ailleurs pas à préciser ;

2) les molécules de formaldéhyde qui viennent alors frapper la paroi peuvent se fixer aux atomes de la molécule d'eau perturbée, par

une réaction semblable à celles qui se produisent dans la solution. L'ouverture de la double liaison libère ainsi une valence sur l'atome de la molécule qui n'est pas fixé à la paroi :



3) autour de cette valence libre le même mécanisme peut se reproduire, mais beaucoup plus rapidement, entraînant la formation de chaînes de polyoxyméthylènes ;

4) la pression diminuant, le nombre des chocs contre la paroi diminue, ce qui entraîne un ralentissement du mécanisme précédent. Par ailleurs les valences libres de chaînes voisines peuvent se saturer mutuellement entraînant une diminution des centres actifs.

Dans l'expérience ci-dessous nous avons suivi la polymérisation du formaldéhyde dans un tube contenant de la vapeur d'eau sous une pression de 4 mm. de Hg. Cette eau est introduite dans le tube en le mettant en communication avec un récipient vide d'air contenant de la vapeur d'eau saturante à 20° ; le tube est rempli de formaldéhyde immédiatement après.

t. min.	p. mm. de Hg	p	10^4 K_1	10^6 K_2
0	563,5			
5	473,8	16	153	68
10	394	30	156	76
20	268	52,5	162	98
30	153	73	189	159

Cette réaction en présence de vapeur d'eau est très rapide, nous ne pouvons d'ailleurs pas dépasser ce stade qualitatif. Dans une telle réaction, la phase importante correspond à l'adsorption des molécules d'eau sur la paroi, adsorption liée à la « surface » de la paroi. Le dépôt de polyoxyméthylènes, tous les procédés de nettoyage utilisés — chauffage, nettoyage par un acide — altèrent la surface de la paroi. Le bain acide en particulier arrache des cations à la surface du verre. Il n'est donc pas étonnant que dans ces conditions nous ne revenions pas aux conditions initiales entre deux expériences successives.

Polymérisation sur des parois recouvertes de différents dépôts. — Si cette hypothèse est valable, une modification de la surface d'adsorption doit modifier considérablement la réaction.

Nous savons que les carbures d'hydrogène sont très hydrophobes, et adsorbent peu la vapeur d'eau. Nous avons donc recouvert la paroi du tube avec un carbure pour étudier la réaction. Nous nous attendons à des réactions très lentes. Nous avons utilisé deux carbures différents : de l'huile de paraffine, une huile de pompe à vide.

a) *Tube recouvert d'huile de paraffine.* — Le tube est rempli d'huile de paraffine à faible tension de vapeur, puis égoutté, avant d'être fixé sur l'appareil.

t. min.	p. mm. de Hg	ρ	10^5 K_1	10^6 K_2
0	520,6			
1	509,6	2,1	93	41
3	496,5	4,6	68	31
5	483,6	7,1	64	29
10	457,7	12,1	56	26,5
20	419,6	19,4	47	23,1
30	389,8	25,2	38	21,6
70	302	41,9	34	19,8
120	231,5	55,5	29	20

Ces résultats semblent peu concluants, car nous avons déjà rencontré des réactions plus lentes dans certains tubes. Cependant nous devons remarquer, que la période d'accélération de la réaction est très courte (moins de 1 minute), qu'après 30 minutes la réaction est pratiquement bimoléculaire (K_2 voisin de 20), et que le tube présente un aspect très particulier.

L'huile de paraffine mouille mal le verre, et lors de l'égouttage, il se forme sur la paroi du tube des plages exemptes du film. Le dépôt ne se produit que sur ces surfaces. Les régions recouvertes d'huile restent transparentes et ne semblent pas intervenir dans la polymérisation, conformément à nos idées préalables.

b) *Tube recouvert d'huile de pompe à vide.* — Nous opérons comme précédemment, avec de l'huile C. G. R.

t. min.	p. mm. de Hg	ρ	10^4 K_1	10^6 K_2
0	512			
2	500	2,3	51,5	23
5	456	10,1	100,6	48
10	407	20,3	100	49,7
20	346	32,4	85	46,8
30	296	42,1	79,3	47,4
60	200	61	68	50,8
90	143	70.8	59,5	52,8

Cette réaction est relativement rapide, et nous devons constater que, sauf pendant les 5 premières minutes, la constante K_2 ne subit pas des variations supérieures à 10 o/o. Cette réaction doit être considérée comme bimoléculaire.

Contrairement à ce que nous avons signalé dans l'exemple précédent, le dépôt se fait ici sur le film d'huile beaucoup plus que sur la paroi libre.

Ceci nous amène à modifier les idées admises précédemment.

Nous avons constaté — avec une solution iodée — que l'huile utilisée contient un certain pourcentage de carbures éthyléniques. Nous savons que les doubles liaisons sont susceptibles d'additions, et nous supposerons que, dans ce cas, l'initiation des chaînes polyoxyméthyléniques se produit par fixation de formaldéhyde sur les doubles liaisons de l'huile.

Plus généralement nous dirons que la phase initiatrice de la réaction de polymérisation du formaldéhyde consiste en une ouverture de la double liaison C = O au contact de molécules perturbées, perturbation pouvant être due à une adsorption, à des valences libres de composés non saturés ou à des ions se trouvant sur les parois.

Ceci rend compte des résultats de Carruthers et Norrish (58), qui ont étudié la polymérisation du formaldéhyde en présence d'acide formique. Ils ont montré que, dans ce cas, la réaction est bimoléculaire par rapport au formaldéhyde et proposé comme mécanisme initiateur la fixation d'une molécule de formaldéhyde par molécule d'acide, de la même façon qu'en solution le formaldéhyde s'unit à l'eau pour donner du méthylèneglycol.

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE DU FORMALDÉHYDE ET DE SES POLYMÈRES

Les aldéhydes et les cétones sont des corps organiques très réactifs, et nombre de leurs réactions s'expliquent par un mécanisme ionique. La chimie théorique a donné une explication de cette propriété. Récemment Laforgue (59) a calculé par la méthode des orbitales moléculaires que la double liaison C = O était partiellement ionisée.

Mais ceci ne suffit pas à expliquer les propriétés particulières du formaldéhyde, sa polymérisation en particulier. Celles-ci ne s'expliquent que par la liaison de l'atome de carbone portant la fonction aldéhyde avec deux atomes d'hydrogène. Un effet d'hyperconju-

gaison, d'après les idées de Mulliken (60), viendrait s'ajouter à l'ionisation précédente.

Dans ce qui suit nous avons calculé les grandeurs classiques — ordre de liaison mobile, densité électronique, indice de valence libre — pour le formaldéhyde, le méthylèneglycol et les ions qui en dérivent, en utilisant la méthode des orbitales moléculaires par l'approximation de Coulson (61).

Nous allons tout d'abord rappeler les principes de cette méthode et les approximations qui permettent le calcul.

CHAPITRE PREMIER

LA MÉTHODE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES

On considère actuellement que les liaisons de covalence entre atomes résultent de deux processus différents :

— Les liaisons simples ou liaisons σ. Ces liaisons sont stables et les électrons mis en commun restent localisés au voisinage des deux atomes qu'ils unissent, leur orbitale à une symétrie cylindrique. Ces électrons σ sont des électrons s ou des électrons $p(l = 1)$ pour lesquels $m = 0$.

— Dans les liaisons multiples il apparaît, à côté d'une liaison σ, une ou plusieurs liaisons π (liaisons par électrons π) moins rigides que les précédentes. Ces électrons π sont des électrons p pour lesquels $m = \pm 1$. Ils possèdent une « liberté » beaucoup plus grande entraînant une délocalisation. Leur orbitale antisymétrique par rapport au plan de la liaison σ peut être influencée par les autres atomes de la molécule. On conserve ces dénominations d'électrons π (ou électrons mobiles) et de liaison π (ou liaison mobile) à des liaisons qui ne font pas intervenir d'électrons π au sens quantique, mais qui présentent ces caractères de délocalisation.

La méthode des orbitales moléculaires a pour but la détermination des orbitales des électrons mobiles — le terme orbitale correspond en mécanique ondulatoire au terme orbite en mécanique classique. Les hypothèses fondamentales de cette méthode sont les suivantes :

— 1) l'orbitale moléculaire d'un électron mobile est une combinaison linéaire des orbitales associées à chaque atome de la molécule ;

— 2) une même orbitale ne peut être occupée par plus de deux électrons ; ils ont alors des spins opposés ;

— 3) l'énergie totale des électrons mobiles est égale à la somme de leurs énergies prises séparément.

Les principes de la méthode des orbitales moléculaires. — Si φ_n est l'orbitale associée à l'atome n de la molécule, nous cherchons une orbitale moléculaire de la forme :

$$\Phi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + \ldots \qquad (1)$$

où nous devons déterminer les coefficients c réels.

Cette orbitale doit être normée, car l'électron considéré existe dans tout l'espace. Ceci s'exprime par :

$$\int \bar{\Phi}^* \Phi dv = 1$$

ou d'après (1) :

$$\Sigma_{ij} c_i c_j S_{ij} = 1 \qquad (2)$$

avec :

$$S_{ij} = \int \bar{\varphi}_i \varphi_j dv$$

le symbole $\bar{A}$ désignant la quantité conjuguée de A.

Si Φ est l'orbitale exacte de l'électron, elle satisfait à une équation de Schrödinger :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}\right) + (V - E)\Phi = 0$$

où E représente l'énergie totale de l'électron et V l'énergie potentielle. Cette équation s'écrit plus simplement :

$$H\Phi = E\Phi$$

H étant l'opérateur hamiltonien :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V.$$

Si Φ est solution exacte :

$$J = \int \bar{\Phi}(H - E)\Phi dv$$

est identiquement nulle. Mais l'orbitale choisie n'est qu'une approximation et J n'est plus nulle. Nous rendrons J minima en choisissant les c de façon à avoir :

$$\delta J = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{\partial J}{\partial c_1} = \frac{\partial J}{\partial c_2} = \frac{\partial J}{\partial c_3} = \frac{\partial J}{\partial c_4} = \frac{\partial J}{\partial c_n} = \ldots = 0.$$

Le calcul de ces dérivées partielles nous conduit à un système de n équations linéaires :

$$\left.\begin{aligned} c_1(H_{11} - S_{11}E) + c_2(H_{12} - S_{12}E) + \ldots &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots\

avec :

$$H_{ij} = \int \bar{\varphi}_i H \varphi_j dv \qquad \text{et} \qquad S_{ij} = \int \bar{\varphi}_i \varphi_j dv.$$

Ces n équations constituent les équations séculaires du système.

Pour que ce système linéaire homogène ait une solution différente de $c_1 = c_2 = c_3 = \ldots = 0$, il faut que le déterminant total (déterminant séculaire) soit nul :

$$\Delta = \begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E \ldots \\ \ldots & \ldots \\ H_{n1} - S_{n1}E & H_{n2} - S_{n2}E \ldots \end{vmatrix} = 0.$$

Nous obtenons ainsi une équation du $n^{\text{ième}}$ degré en E. Chacune des n racines nous permet de résoudre le système d'équations (3) et d'obtenir les coefficients d'une orbitale moléculaire, et nous arrivons à n systèmes de valeurs pour les c.

On peut alors définir :

— la densité électronique de chaque atome : $q_i = \Sigma c_i^2$;

la somme étant prise pour les différentes valeurs de c_i :

— l'indice de liaison mobile : $p_{ij} = \Sigma c_i c_j$.

Mais ces calculs ne sont possibles que si l'on connaît les H_{ij} et les S_{ij}. Ce n'est jamais le cas et pour faire ces calculs il faut utiliser des approximations. Nous allons voir le principe de ces approximations et les calculs auxquels elles conduisent.

Les approximations de la méthode des orbitales moléculaires. — La première de ces approximations porte sur les intégrales S_{ij} :

— l'intégrale S_{ii} exprime la normalisation de φ_i, elle est donc égale à 1 ;

— l'intégrale S_{ij} ne peut être calculée, mais dans certains cas on en donne une valeur empirique. Le plus souvent on annule arbitrairement cette intégrale — l'intégrale de recouvrement.

Dans ces conditions les équations se simplifient :

— la condition de normalisation de (2) devient : $\Sigma c_i^2 = 1$;

— on appelle α_i la différence entre l'intégrale coulombienne H_{ii} et l'intégrale coulombienne H_{cc} correspondant à un atome de carbone ;

— dans les mêmes conditions on pose $e = E - H_{cc}$;

— on appelle β_{ij} les intégrales de résonnances H_{ij} et l'on admet qu'elles sont nulles lorsque i et j ne sont pas directement liés, et que $\beta_{ij} = \beta_{ji}$;

— le système d'équations séculaires (3) s'écrit alors :

$$(\alpha_i - e)c_i + \Sigma c_i \beta_{ij} = 0$$

la sommation étant limitée aux atomes j liés à l'atome i.

Coulson et Longuet-Higgins (62) ont alors montré que le calcul des

densités électroniques et des indices de liaisons mobiles peuvent s'effectuer par les formules suivantes :

$$q_j = \Sigma c_j^2 = \sum \frac{\partial e}{\partial \alpha_j} = -\frac{1}{\pi i} \oint \frac{\Delta_{jj}}{\Delta} dz \qquad (4)$$

$$p_{jk} = \Sigma c_j c_k = \sum \frac{\partial e}{\partial \beta_{jk}} = -\frac{1}{\pi i} \oint \frac{\Delta_{jk}}{\Delta} dz \qquad (5)$$

où z est une variable complexe liée à e.

— Δ est le déterminant séculaire ;

— Δ_{jj} est le mineur tiré de ce déterminant par suppression de la $j^{ème}$ ligne et de la $j^{ème}$ colonne ;

— Δ_{jk} est le mineur analogue, $j^{ème}$ ligne, $K^{ème}$ colonne.

Le contour d'intégration de ces intégrales est une courbe du plan complexe entourant toutes les racines négatives de $\Delta(z) = 0$. Ces intégrales (4) et (5) sont des intégrales de fractions rationnelles dont les racines précédentes sont les pôles. Pour les calculer on décompose ces fractions en termes de la forme $\frac{A_m}{z - z_m}$, z_m étant une racine de $\Delta(z) = 0$.

D'après un théorème de Cauchy l'intégration d'une telle fraction sur le contour considéré donne pour résultat : $2\pi i A_m$.

Les intégrales q_j et p_{jk} auront donc pour valeur : $-2\Sigma A_m$ les A_m étant les résidus de la décomposition correspondant aux racines négatives.

A partir des indices de liaison correspondant aux diverses liaisons d'un atome, on définit l'indice de valence libre de cet atome : $L = N_{max.} - \Sigma p_{jk} - C$, C étant le nombre de liaisons σ de l'atome j dans la molécule, et $N_{max.}$ étant le plus grand nombre de liaisons possibles pour cet atome ; pour le carbone on pose $N_{max.} = 4{,}68$.

Si nous ne connaissons pas $N_{max.}$ pour un atome, nous comparerons $\Sigma p_{jk} + C$. Plus cette somme est grande, plus l'indice de valence libre sera petit, et inversement.

Les calculs seront faciles lorsque nous pourrons résoudre $\Delta(z) = 0$, c'est-à-dire si nous connaissons les α et les β.

Les intégrales coulombiennes H_{ii} caractérisent l'attraction de l'électron de liaison par le cœur de l'atome i. Nous admettrons que cette intégrale caractérise l'électronégativité absolue de cet atome. Nous possédons une échelle d'électronégativités relatives, celle de Paulin (63). Mulliken (64) a montré qu'il existe une relation linéaire entre l'échelle de Pauling et l'échelle absolue.

Comme approximation des α_i nous prendrons l'expression $\beta(\pi_i - \pi_C)$, β étant l'intégrale de résonnance de la liaison carbone-carbone, et π_i et π_C les électronégativités de Pauling des atomes i et C. Le terme α d'un atome de carbone sera nul dans ces conditions.

La variable x sera définie par : $-e = \beta x$, le signe moins explique pourquoi nous ne considérons que les racines négatives correspondant à des valeurs positives de l'énergie.

Nous considérerons, de façon très arbitraire, que tous les β_{ij} sont égaux à β pour des atomes directement liés.

Nos approximations ont porté sur les S les α et les β. On conçoit que, dans ces conditions, il soit possible, en jouant légèrement sur ces approximations, d'obtenir un excellent accord avec les valeurs expérimentales de constantes physiques liées à la répartition des charges électroniques dans la molécule, comme par exemple le moment polaire.

Nous avons fait nos calculs en utilisant la même série d'approximation, et nous avons comparé qualitativement les grandeurs théoriques obtenues, pour les composés considérés.

CHAPITRE II

LES GRANDEURS THÉORIQUES DU FORMALDÉHYDE ET DE SES DÉRIVÉS

A. — Le formaldéhyde

Pour expliquer les propriétés particulières du formaldéhyde nous supposerons un mécanisme d'hyperconjugaison. Nous mènerons les calculs en supposant que les deux liaisons $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C$ se comportent comme une liaison double $H_2 = C$, deux des électrons de liaison étant délocalisables sans être de véritables électrons π. Ici ces deux électrons pourront se coupler avec la paire libre d'électrons $2p$ de l'atome d'oxygène. Ceci n'est qu'un artifice de calcul car, dans tous les cas d'hyperconjugaison, les deux atomes d'hydrogène jouent un rôle absolument identique, en particulier au point de vue spectrographique.

Nous aurons donc dans la molécule de formaldéhyde :

— deux liaisons σ, $C - H_2$ et $C - O$, dont les orbites ont une symétrie cylindrique par rapport aux liaisons ;

— une liaison mobile $C \ldots O$, antisymétrique par rapport au plan de la liaison $C - O$;

— une liaison mobile $C \ldots H_2$ antisymétrique par rapport au plan de la liaison $C - H_2$.

Nous représenterons la molécule par le schéma suivant :

$$H_2 \cdots\!= C \cdots\!= O$$

le plan des deux doubles liaisons étant perpendiculaire.

Les trois systèmes d'orbitales ayant des symétries différentes peuvent être considérés séparément. En particulier pour la liaison C . . . O nous prendrons les résultats généraux de Laforgue, et nous ne calculerons que les effets de l'hyperconjugaison.

Avec les conventions exposées précédemment les équations séculaires de la molécule de formaldéhyde s'écrivent :

$$\begin{aligned}(\alpha_{H^2} - e)c_1 + \beta_{CH^2}.c_2 &= 0\\ \beta_{CH^2}.c_1 + (\alpha_C - e)c_2 + \beta_{CO}.c_3 &= 0\\ \beta_{CO}.c_2 + (\alpha_O - e)c_3 &= 0\end{aligned}$$

où α_C est nul par suite de la définition des α ;

— pour α_{H^2} nous prendrons la différence $\beta(\pi_H - \pi_C)$ soit :

$$(2{,}1 - 2{,}5)\beta = -0{,}4\beta.$$

— pour α_O nous prendrons de même $\beta(\pi_O - \pi_C)$ soit :

$$(3{,}5 - 2{,}5)\beta = \beta ;$$

— pour β_{CH^2} nous prendrons 2β ;

— pour β_{CO} nous prendrons β.

Ces approximations sont celles le plus souvent utilisées.

En posant $-e = \beta z$ les équations séculaires deviennent :

$$\begin{aligned}(z - 0{,}4)c_1 + 2.c_2 &= 0\\ 2.c_1 + z.c_2 + c_3 &= 0\\ c_3 + (z+1)c_3 &= 0\end{aligned}$$

avec pour déterminant séculaire :

$$\Delta = \begin{vmatrix} z - 0{,}4 & 2 & 0\\ 2 & z & 1\\ 0 & 1 & z+1\end{vmatrix} = z^3 + 0{,}6z^2 - 5{,}4z - 3{,}6 = 0$$

dont les racines négatives calculées avec deux décimales par approximations successives sont :

$$z_1 = -2{,}27 \qquad z_2 = -0{,}67.$$

a) *Calcul de* p_{CH^2} :

$$p_{CH^2} = -\frac{1}{\pi i}\oint \frac{\begin{vmatrix} 2 & 1\\ 0 & z+1\end{vmatrix}}{z^3 + 0{,}6z^2 - 5{,}4z - 3{,}6}\,dz$$

$$= -\frac{1}{\pi i}\oint \frac{2(z+1)}{z^3 + 0{,}6z^2 - 5{,}4z - 3{,}6}\,dz$$

La fraction à intégrer peut se mettre sous la forme :

$$\frac{f(z)}{g(z)} = \frac{A}{z+2,27} + \frac{B}{z+0,67} + \frac{C}{z-z_3}$$

z_3 étant la racine positive de $(z) = 0$.

Le résidu A correspondant à la racine z_1 est égal à $f(z_1)/g'(z_1)$ avec ici :

$$\frac{f}{g'} = \frac{2(z+1)}{3z^2+1,2z-5,4}$$

ce qui nous donne :

$$A = -0,34 \qquad B = -0,135$$

et en appliquant le théorème de Cauchy cité ci-dessus :

$$p_{CH^2} = 0,95.$$

b) *Calcul de* p_{CO} :

$$p_{CO} = -\frac{1}{\pi i}\oint \frac{\begin{vmatrix} z-0,4 & 2 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}}{\Delta} dz = -\frac{1}{\pi i}\oint \frac{z-0,4}{\Delta} dz$$

nous avons ici :

$$\frac{f}{g'} = \frac{z-0,4}{3z^2+1,2z-5,4}$$

d'où :

$$A = -0,36 \qquad B = +0,22$$

ce qui nous donne :

$$p_{CO} = 0,28.$$

c) *Calcul de la densité électronique* q_{H^2} :

$$q_{H^2} = -\frac{1}{\pi i}\oint \frac{\begin{vmatrix} z & 1 \\ 1 & z+1 \end{vmatrix}}{\Delta} dz = -\frac{1}{\pi i}\oint \frac{z^2+z-1}{z^3+0,6z^2-5,4z-3,6} dz$$

et en faisant les mêmes opérations que ci-dessus :

$$q_{H^2} = -1,10.$$

d) *Calcul de* q_0 :

En utilisant les mêmes notations que ci-dessus nous avons :

$$f(z) = \begin{vmatrix} z-0,4 & 2 \\ 2 & z \end{vmatrix} = z^2 - 0,4z - 4$$

d'où :

$$q_0 = -1,91.$$

e) *Calcul de* q_C :

$$f(x) = \begin{vmatrix} x - 0{,}4 & 0 \\ 0 & x + 1 \end{vmatrix} = x^2 + 0{,}6x - 0{,}4$$

d'où :

$$q_C = -1{,}01.$$

Le total $q_{H^2} + q_C + q_0 = 1{,}10 + 1{,}01 + 1{,}91 = 4{,}02$, est bien voisin de 4, nombre d'électrons mobiles de la molécule sur le plan de l'hyperconjugaison.

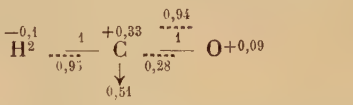
La liaison mobile C . . . O est définie d'après Laforgue (59) par :

$$q_0 = -1{,}34, \qquad q_C = -0{,}66, \qquad p_{CO} = \sqrt{1 - (1 - q_C)^2} = 0{,}94.$$

L'indice de valence libre de l'atome de carbone du formaldéhyde est alors égal à :

$$L = 4{,}68 - 2 - 0{,}95 - 0{,}94 - 0{,}28 = 0{,}51.$$

Le schéma suivant représente la molécule de formaldéhyde. Sur les liaisons nous avons porté l'indice de liaison mobile, sur les atomes nous avons fait figurer la « charge » électronique, et sur la flèche liée au carbone nous avons inscrit l'indice de valence libre :



Nous avons trouvé ci-dessus que l'ordre total de la liaison mobile C . . . O était 0,94 + 0,28 soit 1,22 ; cette liaison doit donc être plus courte qu'une liaison aldéhydique ordinaire. C'est bien ce que nous avons vu page 12, la longueur de la liaison déterminée par diffraction électronique est égale à 1,15 Å.

Pour les liaisons carbone-carbone, Coulson (65) a constaté qu'il existait une relation linéaire entre la distance interatomique et l'ordre de liaison mobile. Si nous admettons une telle relation pour la liaison carbone hydrogène, et pour un indice supérieur à 1 nous avons :

$$d = 1{,}43 \text{ Å} - 1{,}22 . 0{,}22 \text{ Å} = 1{,}17 \text{ Å}.$$

L'accord est excellent, surtout si nous considérons la grossièreté de nos approximations.

B. — Le méthylèneglycol

Nous admettrons encore une relation d'hyperconjugaison entre les électrons mobiles de la liaison C . . . H_2 et les deux paires libres d'électrons 2*p* des deux atomes d'oxygène.

Avec les mêmes approximations que précédemment nous avons :

$$\Delta = \begin{vmatrix} x-0,4 & 2 & 0 & 0 \\ 2 & x & 1 & 1 \\ 0 & 1 & x+1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & x+1 \end{vmatrix} = (x+1)(x^3+0,6x^2-6,4x-3,2) = 0$$

dont les racines négatives sont :

$$x_1 = -1, \qquad x_2 = -0,5, \qquad x_3 = -2,59.$$

a) *Indice de liaison* p_{CH^2}. — Nous avons :

$$f(x) = \begin{vmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & x+1 & 0 \\ 0 & 0 & x+1 \end{vmatrix} = 2(x+1)^2$$

le facteur $(x+1)$ disparaît de f/g et seules interviennent les racines x_2 et x_3. Nous trouvons :

$$p_{CH^2} = 0,92.$$

b) *Indice de liaison* p_{CO}. — Le développement du déterminant $f(x)$ donne :

$$f(x) = (x+1)(x-0,4)$$

d'où nous calculons :

$$p_{CO} = 0,28.$$

Cet indice est évidemment le même pour les deux liaisons C . . . O.

c) *Densité électronique* q_{H^2}. — Le mineur $f(x)$ a alors pour valeur :

$$f(x) = (x+1)(x^2+x-2)$$

et les racines x_2 et x_3 interviennent toujours seules, et nous avons :

$$q_{H^2} = -1,10.$$

d) *Densité électronique* q_C :

$$f(x) = (x+1)(x^2+0,6x-0,4)$$

d'où :

$$q_C = -1,04.$$

e) *Densité électronique* q_0 :

$$f(x) = x^3 + 0,6x^2 - 5,4x - 3,6$$

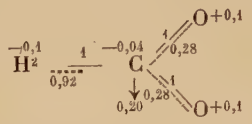
la racine x_1 qui correspond à l'orbitale occupée par un électron p de chacun des deux atomes d'oxygène intervient ici, d'où :

$$q_0 = -1,90.$$

L'indice de valence libre de l'atome de carbone est alors égal à :

$$L_1 = 4,68 - 3 - 0,92 - 0,28 - 0,28 = 0,20.$$

Avec les mêmes conventions que précédemment nous représenterons la molécule de méthylèneglycol par le schéma ci-dessous :



Nos calculs ont ensuite porté sur les trois ions possibles dérivés du méthylèneglycol :

— l'anion $H_2C(OH)O^-$,

— le cathion H_2C^+OH,

— l'ion amphotère $H_2C^+O^-$.

C. — L'anion $H_2C(OH)O^-$

Dans cet édifice atomique, pas plus que dans les équations séculaires qui le décrivent, nous ne pouvons différencier les deux atomes d'oxygène. Le nombre d'électrons périphériques d'un atome ionisé négativement est plus grand que dans le cas d'un atome neutre, cet atome ionisé attirera donc moins un électron de liaison, son électronégativité sera donc diminuée. On admet en général une diminution de l'électronégativité relative de 0,3. Comme nous ne pouvons pas différencier les deux oxygènes nous admettrons que l'électronégativité de chacun deux est diminuée de 0,15. Le déterminant séculaire est alors :

$$\Delta = \begin{vmatrix} x-0,4 & 2 & 0 & 0 \\ 2 & x & 1 & 1 \\ 0 & 1 & x+0,85 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & x+0,85 \end{vmatrix} = (x+0,85)(x^3+0,45x^2-6,34x-2,6)$$

avec pour racines négatives :

$$x_1 = -0,85, \qquad x_2 = -0,41, \qquad x_3 = -2,54$$

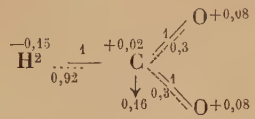
et comme précédemment la racine x_1 n'intervient que pour q_0. Nous avons calculé :

$$p_{CH^2} = 0,92, \quad p_{CO} = 0,30, \quad q_{H^2} = -1,15, \quad q_C = -1,02, \quad q_0 = -1,92.$$

L'indice de valence libre de l'atome de carbone est égal à :

$$L_2 = 4,68 - 3 - 0,92 - 0,30 - 0,30 = 0,16$$

et nous donnerons à cet ion le schéma suivant, sans tenir compte de la charge de l'oxygène provenant de l'ionisation :



D. — Le cathion H_2C^+OH

L'électronégativité du carbone ionisé est plus élevée que celle de l'atome neutre, et nous considérerons que cette augmentation est encore de 0,3. Le déterminant séculaire s'écrit alors :

$$\Delta = \begin{vmatrix} x - 0,7 & 2 & 0 \\ 2 & x & 1 \\ 0 & 1 & x + 0,7 \end{vmatrix} = x^3 - 5,49x^2 - 2,1 = 0$$

avec pour racines négatives :

$$x_1 = -0,39, \qquad x_2 = 2,12$$

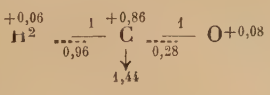
d'où :

$$p_{CH^2} = 0,96, \quad p_{CO} = 0,28, \quad q_{H^2} = -0,94, \quad q_C = -1,14, \quad q_O = -1,92$$

avec pour indice de valence libre pour le carbone :

$$L_3 = 4,68 - 2 - 0,96 - 0,28 = 1,44.$$

L'ion a alors le schéma suivant :



E. — L'ion amphotère $H_2C^+O^-$

Nous considérerons que l'électronégativité du carbone est augmentée de 0,3 et que celle de l'oxygène est diminuée de cette valeur. Nous avons pour déterminant séculaire :

$$\Delta = \begin{vmatrix} x - 0,7 & 2 & 0 \\ 2 & x & 1 \\ 0 & 1 & x + 0,4 \end{vmatrix} = x^3 - 0,3x^2 - 5,28x - 0,9 = 0$$

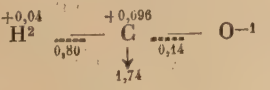
d'où :

$$p_{CH^2} = 0,80, \quad p_{CO} = 0,14, \quad q_{H^2} = -0,96, \quad q_C = -1,04, \quad q_O = -2$$

avec pour indice de valence libre du carbone :

$$L_4 = 1,74.$$

Le schéma de cet ion est alors le suivant :



CHAPITRE III

LE COMPORTEMENT THÉORIQUE DU FORMALDÉHYDE

Il est théoriquement possible, à l'aide des données précédentes, d'étudier quantitativement les propriétés du formaldéhyde, équilibres et polymérisation. L'outillage mathématique nécessaire à ces calculs est des plus compliqués, et l'on doit faire appel à des approximations semi-empiriques. La précision des résultats devient toute illusoire, malgré la rigueur de la théorie.

Nous nous contenterons donc de renseignements d'ordre qualitatif sur les « possibilités » théoriques du formaldéhyde, et nous allons reprendre les différents chapitres expérimentaux précédents.

La solution de formaldéhyde. — a) *La dissolation du formaldéhyde gazeux.* — Nous avons vu que dans le formaldéhyde monomère il existait des charges électroniques résiduelles, liées à la double liaison $C=O$. L'atome de carbone est « chargé » positivement et l'atome d'oxygène est chargé négativement. On conçoit que cette molécule de formaldéhyde placée au contact de molécules d'eau sera capable de fixer un ion hydrogène positif et un ion oxhydrile négatif respectivement sur l'atome d'oxygène et sur l'atome de carbone.

La facilité de cette réaction d'addition dépend évidemment de l'état de dissociation de l'eau. La charge apparente de l'atome de carbone étant plus grande, en valeur absolue, que celle de l'atome d'oxygène, nous pouvons penser que la fixation de l'ion $(OH)^-$ sera plus facile que celle de l'ion H^+, et que les deux vitesses de fixation seront égales pour une concentration en ion $(OH)^-$ plus faible que celle de l'ion H^+, c'est-à-dire pour un pH inférieur à 7.

Nous aurons donc, avec $p_0 < 7$:

— $p\mathrm{H} > p_0$: formation de molécules d'hydrate et d'anions ;

— $p\mathrm{H} < p_0$: formation de molécules d'hydrate et de cathions ;

— $p\mathrm{H} = p_0$: formation de molécules d'hydrate avec très peu de molécules non hydratées, sous forme d'ions amphotères.

b) *La polymérisation du formaldéhyde dissous.* — L'hydrate et les ions qui en dérivent possèdent encore des indices de valence libre appréciables pour leurs atomes de carbone. Leur polymérisation est donc prévisible, et en première approximation nous pouvons lier leur polymérisabilité à l'indice de valence libre.

Nous aurons donc dans l'ordre des polymérisabilités croissantes : l'anion, l'hydrate, le cathion, l'ion amphotère. Ceci nous explique les variations de tensions de vapeur constatées pour la solution.

Au point de vue cinétique nous ne pouvons nous contenter de ce raisonnement simple car il ne s'agit pas d'une véritable polymérisation du type $nA \rightleftarrows A^n$, sauf dans le cas de l'ion amphotère dont la dépolymérisation sera certainement très difficile étant donné l'énorme valeur de l'indice de valence libre de l'ion monomère.

Dans le cas des autres éléments monomères le mécanisme peut être le suivant, en prenant pour exemple la polymérisation du cathion.

— Nous avons vu que l'atome d'oxygène de cet ion portait une certaine charge positive, faible d'ailleurs, qui lui permet de repousser l'atome d'hydrogène « positif ». Le cathion se présente transitoirement comme l'ion amphotère qui se polymérise très rapidement, les conditions de *p*H maintenant fixé un atome d'hydrogène à l'extrémité de la chaîne. Le degré de polymérisation dépend de la concentration de la solution.

Sous forme polymérisée, les différents chaînons ont la même structure que l'hydrate, et sur la chaîne C — O — C — O — les atomes ont alternativement des polarités positives et négatives.

c) *Les réactions du formaldéhyde dissous.* — Nous avons vu expérimentalement que l'oxydation du formaldéhyde dissous par l'iode ne se produisait qu'en milieu basique et nous avons attribué cette oxydation à l'arrachement, à l'anion, d'un atome d'hydrogène sous forme d'ion négatif. Les calculs précédents nous montrent que dans l'hydrate comme dans l'anion le groupement H_2 porte une charge négative, cette charge étant plus grande dans le cas de l'ion. Cette charge peut effectivement permettre le départ de l'hydrogène sous une forme négative inhabituelle.

Cette même possibilité de déplacement d'un atome d'hydrogène sous une forme négative permet d'expliquer la réaction de Cannizaro comme une polymérisation anormale du formaldéhyde dissous (28).

Les polyoxyméthylènesglycols. — a) *La structure des polyoxyméthylènesglycols.* — Dans les polyoxyméthylènes les différents chaînons ont la même structure électronique que l'hydrate monomère $H_2C(OH)_2$. Chaque atome de carbone est lié à deux atomes d'oxygène, et chaque atome d'oxygène est lié à deux systèmes $C=H_2$. Cet atome d'oxygène a ses deux électrons 2*s* utilisés par les deux liaisons C — O et il lui reste encore deux paires d'électrons 2*p* qui se couplent avec les électrons mobiles des deux liaisons $C=H_2$.

Nous avons vu que chacune des liaisons C — O présente un indice de liaison mobile égal à 0,28 ; cette liaison est donc plus courte qu'une liaison C — O normale. En admettant la règle de Coulson la longueur de cette liaison est : $1{,}43 - 0{,}22 \cdot 0{,}28 = 1{,}37$ Å.

Si le polyoxyméthylène a une structure plane en zig-zag, l'angle

O — C — O est égal à : sin C/2 = 1,92/2,74 = 0,7, soit C = 89°, angle voisin de celui déterminé par les rayons X.

Cette structure reste donc possible.

Au point de vue magnétique, la présence de ces doubles liaisons partielles laisse prévoir une baisse du diamagnétisme par rapport aux lois de l'additivité. C'est bien ce que nous avons constaté, la susceptibilité mesurée étant de $-0{,}52.10^{-6}$ pour du paraformaldéhyde alors que le calcul par additivité donne — 0,55.

Mais dans la molécule nous avons un grand nombre de liaisons mobiles voisines, et nous ne pouvons conclure à une simple addition de leurs effets. A côté d'incréments positifs liés à l'insaturation, il faut introduire des incréments négatifs liés à la délocalisation des électrons mobiles. Les données théoriques précédentes ne permettent pas le calcul de la susceptibilité des polyoxyméthylènesglycols.

En particulier, le groupement H_2CO, qui forme le motif du polymère, n'intervient pas avec une valeur constante, dans le calcul de la susceptibilité moléculaire, pour tous les polyoxyméthylènes. Cependant il est à prévoir que les différences de valeurs pour $\chi(H_2CO)$ dans deux polymères de degrés de polymérisation voisins seront très faibles, lorsque ces degrés seront élevés.

Ceci explique les résultats concordants de Farquarson qui admet une valeur constante pour $\chi(H_2CO)$ (66). Il admet pour ce groupement une susceptibilité de $-14{,}87.10^{-6}$, et à partir de ce nombre il calcule le degré de polymérisation des polyoxyméthylènes. Mais en admettant une précision du centième sur la mesure des différentes susceptibilités magnétiques, ce qui correspond à des mesures très précises sur des solides, le nombre donné pour $\chi(H_2CO)$ est sujet à une erreur absolue au moins égal à 1, ce qui ôte tous sens aux calculs ultérieurs de Farquharson.

b) *La dissolution des polyoxyméthylènesglycols.* — Le raisonnement que nous avons fait dans l'étude de la solution s'applique sans modification, et nous montre l'importance du *p*H de la solution.

c) *La dépolymérisation du polyoxyméthylène solide.* — L'atome d'oxygène de la chaîne polyoxyméthylénique possède comme liaisons : deux liaisons σ, deux liaisons mobiles d'ordre 0,28 chacune, soit un total de 2,56 liaisons.

Par contre l'atome d'oxygène terminal ne possède que 2,28 liaisons. Son indice de valence libre sera donc plus élevé.

La dépolymérisation du polyoxyméthylène donne naissance à une molécule d'eau et à des fragments $H_2C — O$ possédant des valences libres sur le carbone et l'oxygène. Aux basses températures, la dépolymérisation est peu rapide, et il est possible à un ou plusieurs de ces fragments de se bloquer sur l'oxygène terminal d'un polyoxyméthylène non décomposé en donnant un polymère d'ordre plus

élevé. C'est ce que nous avons constaté dans la deuxième partie de ce travail.

Par contre aux températures plus élevées la dépolymérisation est plus rapide et les différents fragments H_2C-O formés peuvent se stabiliser partiellement par fermeture de la double liaison en redonnant le formaldéhyde monomère gazeux.

La polymérisation du formaldéhyde gazeux. — Les charges des différents atomes de la molécule de formaldéhyde sont importantes, de même les indices de valence libre de l'atome de carbone et de celui de l'oxygène sont élevés. Il est donc facile de prévoir la polymérisation de cet aldéhyde.

En fait tout corps ou paroi présentant également de fortes charges ou de fortes valences libres sera susceptible de fixer soit le carbone, soit l'oxygène suivant le signe de sa charge, et de provoquer l'ouverture de la double liaison $C=O$. L'atome non fixé possède alors une valence libre supérieure à une unité et fixera encore plus facilement une autre molécule de formaldéhyde. La reproduction de ce mécanisme nous donnera des polyoxyméthylènes à longues chaînes.

Ceci permet d'expliquer les différents résultats expérimentaux de la troisième partie de ce travail.

La période initiale correspond à la fixation des premières molécules de formaldéhyde sur la paroi, la période d'accélération au développement des chaînes et la période finale au ralentissement de la réaction par suite de la baisse de concentration.

Il sera intéressant d'étudier la polymérisation en présence de composés dont les valences libres et les charges sont connues, et de comparer les vitesses de polymérisation.

En résumé les différents calculs théoriques sur la molécule de formaldéhyde et sur les ions qui en dérivent nous permettent de comprendre les différentes propriétés chimiques du formaldéhyde, que nous avons étudiées.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans cette étude sur les différents aspects de la réaction formaldéhyde-formaldéhyde, nous nous sommes attachés successivement aux propriétés suivantes :

Par voie chimique, nous avons pu mettre en évidence l'état polymérisé de la solution aqueuse, et nous avons pu mesurer la constante d'ionisation du méthylèneglycol formé.

L'étude magnétochimique de cette solution nous a montré également, qu'en solution, il n'existait pratiquement pas de formaldéhyde libre.

En étudiant la pression partielle de formaldéhyde au-dessus de sa solution, nous avons constaté que le *p*H de celle-ci déplaçait l'équilibre entre les diverses formes polymérisées.

L'étude de la distillation de cette solution de formaldéhyde, celle de la dissolution des polyoxyméthylènes et de la tension de décomposition de ces polymères, nous ont amené à penser que ces polyoxyméthylènes solides se comportaient, le plus souvent comme des solutions très concentrées (une concentration supérieure à 90 o/o de formaldéhyde).

L'étude en diffusion centrale des rayons X nous a montré le déplacement du degré de polymérisation de ces polymères par déshydratation.

L'étude rœntgénographique des cristaux de différents polyoxyméthylènes, nous a permis de retrouver la structure généralement admise pour ces cristaux. La détermination de la susceptibilité magnétique des polyoxyméthylènes nous a indiqué qu'il n'était pas possible actuellement de trancher entre les deux structures possibles pour les chaînes oxycarbonées : chaînes planes en zig-zag ou chaînes hélicoïdales proposées par Sauter.

Nous avons ensuite construit un appareil pour étudier la polymérisation du formaldéhyde monomère gazeux. De très nombreuses expériences, portant sur l'influence de la forme du tube laboratoire, de la pression initiale du formaldéhyde, de la température, du dépôt de polyoxyméthylène sur les parois, et du nettoyage du tube, nous ont montré qu'il n'était pas possible d'attribuer un ordre à cette réaction de polymérisation, et que le facteur essentiel dans l'évolution de celle-ci était lié à une propriété difficilement mesurable de la paroi.

L'étude de la polymérisation du formaldéhyde en présence de faibles quantités de vapeur d'eau, ou de dépôts particuliers sur la paroi du tube laboratoire, nous a malgré tout conduit à proposer un mécanisme pour cette réaction de polymérisation, mécanisme semblable à celui mis en évidence dans l'évolution du degré de polymérisation de la solution ou des polymères solides.

Enfin après avoir rappelé les principes de la méthode des orbitales moléculaires, nous avons appliqué cette méthode de détermination des structures électroniques des molécules, au formaldéhyde, au méthylèneglycol et aux divers ions qui peuvent en dériver.

Les densités électroniques des différents atomes, les ordres de liaison mobile des différentes liaisons, que nous avons calculés pour ces édifices atomiques, nous ont permis de retrouver et d'expliquer, qualitativement, les diverses réactions et propriétés mises en évidence précédemment.

BIBLIOGRAPHIE

1. Schou et Henri. — *C. R.*, 1926, **183**, 1612.
2. Tollens et Mayer. — *Ber.*, 1888, **21**, 1566, 3503.
3. Eschweiller et Grossman. — *Ann.*, 1890, **258**, 103.
4. Auerbach et Barschall. — *Studien über Formaldehyde.* Part I. *Formaldehyde in wässriger Lösung*, 10, 23. Julius Springer, Berlin, 1905.
5. Staudinger. — *Die Hochmolekularen Verbindungen*, 249. Julius Springer, Berlin, 1932.
6. Hibben. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 2418.
7. Schou. — *J. Chim. Phys.*, 1929, **26**, 72.
8. Bieber et Trumpler. — *Helvetica Chi. Acta*, 1947, 1860.
9. Wadano, Trogus et Hess. — *Ber.*, 1934, **67**, 174.
10. Ebert. — *Z. Phys. Chem.*, 1926, **121**, 385.
11. Sauterey. — *C. R.*, 1945, **220**, 595.
12. Euler (T.). — *Ber.*, 1905, **38**, 255.
13. Wadano. — *Ber.*, 1934, **67**, 191.
14. Euler (H. V.) et Lovgren. — *Z. Anorg. Chem.*, 1925, **147**, 123.
15. Rumpf. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946, 546.
16. Sauterey. — *C. R.*, 1949, **229**, 884.
17. Meslin. — *Ann. Chim. Phys.* [8], 1906, **7**, 145.
18. Pacault. — *Thèse Paris*, 1946, première partie.
19. Good. — *C. A.*, **25**, 2888.
20. Pacault. — *Thèse Paris*, 1946, 19.
21. Bru. — *Anales soc. Espan. fis. quim.*, 1932, **80**, 483.
22. Dieke et Kistiakowski. — *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 4.
23. Pascal. — *Chimie Générale*, 223. Masson, Paris, 1949.
24. Ledbury et Blair. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 33, 2834.
25. Korzhev et Rossinskaya. — *J. Chim. Ind. (URSS)*, 1935, **12**, 610.
26. Lacy. — *Formaldehyde Walker*, 54. Reinhold, N.-Y., 1944.
27. Walker. — *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, 1104.
28. Rumpf. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946, 657.
29. Lœw. — *J. Prakt. Chem.*, 1886, **34**, 51.
30. Staudinger et Luthy. — *Helv. Chim. Acta*, 1925, **8**, 65.
31. Staudinger. — *Die Hochmolekularen Verbindungen.* Julius Springer, Berlin, 1932.
32. Korzhev et Rossinskaya. — *J. Chem. Ind.* (*URSS*), 1935, **12**, 601.
33. Ledbury et Blair. — *The Production of Formaldehyde by Oxidation of Hydrocarbons*, Londres, 1927.
34. Korzhev. — Brevet russe, 1935.
35. Tollens et Mayer. — *Ber.*, 1888, **21**, 1566.
36. Staudinger. — *Ann.*, 1929, **474**, 255.

37. Staudinger. — *Ann.*, 1929. **474**, 243.
38. Mannich. — *Ber.*, 1919, **52**, 160.
39. Staudinger, Signer, Schweitzer. — *Ber.*, 1931, **64**, 398.
40. Ott. — *Z. Phys. Chem.* [B], 1930, **9**, 378.
41. Mie et Hengstenberg. — *Helv. Chim. Acta*, 1928, **11**, 1052.
42. Staudinger. — *Die Hochmolekularen Verbindungen.*
43 Sauter. — *Z. Phys. Chem.* [B], 1933, **21**, 161.
44. Kohlschutter et Sprenger. — *Z. Phys. Chem.* [B], 1932, **16**, 284.
45. Auerbach et Barschall. — *Studien über Formaldehyde*, 10.
46 Lobering. — *Ber.*, 1936, **69**, 1844.
47. Lobering et Jung. — *Monatsch.*, 1937, **70**, 281.
48 Lobering et Hilber. — *Ber.*, 1940, **73**, 1382.
49. Staudinger, Staudinger et Sauter. — *Z. Phys. Chem.* [B], 1937, **37**, 403.
50. Nordgren. — *Acta Path. Microbiol. Scand* , 1939, **40**, 21.
51. Nielsen et Ebers. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 1824.
52. Brusset. — *Thèse Paris*, 1948.
53. Hoffman. — *Ber.*, 1868, **1**, 200.
54. Van't Hoff. — *Studies in Chem. Dunamics*, 1896, 37.
55. Auerbach et Barschall. — *Studien über Formaldehyde.*
56. Trautz et Ufer. — *J. Prakt. Chem.*, 1926, 105.
57. Spence. — *J. Chem. Soc.*, 1933, 1193.
58. Carruthers et Norrish. — *Trans. Far. Soc.*, 1936, 195.
59. Laforgue. — Introduction de l'essai de charge dans la théorie des molécules conjuguées. *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 568.
60. Mulliken. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **41**, 63.
61. Coulson et Longuet-Higgins. — *La Revue Scient.*, 1947, **85**, 929.
62. Coulson et Longuet-Higgins. — *Proc. Roy. Soc.* [A], 1947, **191**, 39.
63. Pauling. — *The Chemical Bond*, 1948.
64. Mulliken. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 539.
65. Coulson, A. et R. Daudel. — *La Revue Scient.*, 1947, **85**, 30.
66. Farquharson. — *Trans. Far. Soc.*, 1937, **33**, 824.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES ÉTHERS HYDROXYÉTHYLIQUES DE LA CELLULOSE ET DE LEURS DÉRIVÉS

Par Paul L.-E. FOURNIER
Ingénieur-chimiste I. C. P.

I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. — Introduction

L'importance de la cellulose et de ses dérivés dans l'économie mondiale n'est plus à démontrer aujourd'hui. L'emploi de ces matériaux intéresse de nombreuses industries et en particulier celles des textiles, matières plastiques et des peintures et vernis. Ce développement industriel est dû à toute une série de travaux scientifiques qui mirent en évidence les propriétés chimiques et physiques de la cellulose et de ses dérivés.

Cependant, bien que la cellulose soit un polyalcool, la plupart de ses dérivés ne sont obtenus que par un nombre très limité de réactions chimiques, à savoir : l'éthérification et l'estérification. Toutes les possibilités dues aux fonctions oxhydrile de la cellulose ne sont donc pas utilisées comme elles pourraient l'être sur un alcool classique. Notamment, il ne semble pas possible d'obtenir, à partir de la cellulose, des dérivés possédant d'autres fonctions caractéristiques comme par exemple les fonctions halogénure, amine, etc., tout au moins de les obtenir avec un taux de substitution tel que ces dérivés possèdent une identité chimique et physique bien définie.

La cellulose présente en effet une certaine fragilité aux agents chimiques habituels qui dans la majorité des cas empêche leur emploi.

Ann. de Chim., 12e série, t. 7 (Janvier-Février 1952).

Par exemple, toute réaction mettant en liberté un hydroacide dégrade le matériau dans des proportions telles que ce genre de procédé est inutilisable. Cette fragilité est due, rappelons-le, au mode d'enchaînement des motifs glucosiques. De plus, les fonctions oxhydrile de la cellulose sont bloquées entre elles par des liaisons hydrogène qui assurent la cohésion des fibres cellulosiques. L'existence de ces liaisons qui masquent les fonctions oxhydrile explique leur faible réactivité chimique. En outre, elle explique l'insolubilité de la cellulose dans les solvants habituels des polyalcools, ce qui crée souvent des difficultés pour mettre en œuvre les réactifs et le matériau cellulosique.

Il existe toutefois une série de dérivés de la cellulose, les hydroxyalcoylcelluloses, qui possédant des fonctions oxhydrile dégagées de la chaîne cellulosique présentent des caractéristiques très différentes de celles de la cellulose et particulièrement une réactivité chimique plus grande. L'étude des propriétés chimiques des hydroxyalcoylcelluloses devrait donc conduire à de nouveaux dérivés possédant les fonctions classiques qui peuvent naître d'une fonction oxhydrile quoique la remarque sur la fragilité de l'enchaînement des motifs soit toujours valable.

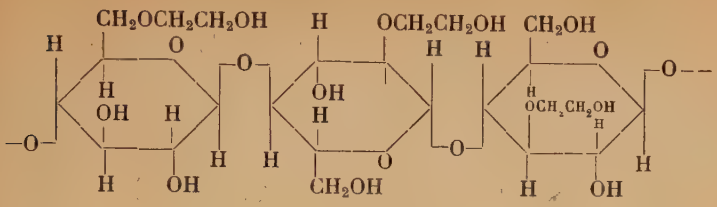
Le même but peut être atteint par une méthode plus directe. En effet, il est plus simple d'employer un agent, possédant directement la fonction recherchée, pour éthérifier la cellulose que de transformer une hydroxyalcoylcellulose. Par cette méthode, comme le nombre d'opérations effectuées sur le matériau cellulosique est réduit, la dégradation est bien moins importante.

Le but de ce travail est, en résumé, de créer sur les chaînes cellulosiques d'autres fonctions que celles qui préexistent, dans le dessein de répondre à des problèmes qui seront énoncés au fur et à mesure du développement de l'exposé.

II. — Généralités

Parmi les dérivés hydroxyalcoylcellulosiques, ce sont les hydroxyéthylcelluloses qui ont été les plus étudiées, d'abord parce qu'elles sont les plus faciles à préparer et ensuite parce que les matières premières nécessaires à leur fabrication sont désormais obtenues industriellement. Ces dérivés ont été décrits dans la littérature sous divers noms comme par exemple : glycolcellulose, alcoxycellulose, éther hydroxyéthylique de la cellulose, hydroxyéthylcellulose.

La représentation schématique d'un dérivé « mono » (voir nomenclature, p. 3) peut être figurée comme suit, compte tenu de la répartition statistique des groupements substituants :

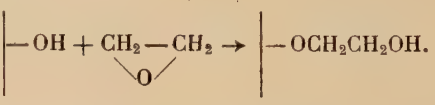


Il est évident que la nomenclature de Genève ne peut pas s'appliquer pour un dérivé tel que celui figuré plus haut, car la position des groupes hydroxyéthyle sur le motif monomère ne peut être précisée. Cette position est déterminée par le hasard, la réaction permettant la fixation des groupes hydroxyéthyle étant de caractère topochimique. Il conviendrait donc de nommer ces éthers de façon à indiquer avec précision la nature et le mode de fixation des groupements substituants sans présumer de la place qu'ils occupent sur le support cellulosique. Dans le cas présent, de tels dérivés s'appelleront éthers hydroxyéthyliques de la cellulose. Si la fonction oxhydrile du groupe substituant est remplacée par une autre le nom du radical envisagé remplacera le vocable « hydroxy ». Cette nomenclature évite des confusions qui ne manqueraient pas de naître autrement dans le cas des dérivés mixtes dont nous parlerons plus loin. Cependant, afin d'alléger le texte, nous conviendrons d'appeler simplement ces éthers de la façon la plus courante soit « hydroxyalcoylcellulose ».

La nomenclature figurant dans la littérature des hydroxyalcoylcelluloses varie aussi suivant le nombre moyen en groupes celloglucane portant un groupe substituant pris comme unité. Cette nomenclature est très répandue dans les brevets et crée de regrettables confusions : ainsi un dérivé est dit « tri » s'il renferme un groupe hydroxyéthyle pour trois motifs celloglucane, tandis que pour un dérivé possédant trois groupes hydroxyéthyle par motif celloglucane, il n'est pas prévu d'appellation. Dans le tableau suivant (p. 4) sont exposées les dénominations employées au cours de cet exposé : dans tous les cas, les teneurs en groupes substituants seront exprimées par rapport à un motif celloglucane pris comme unité. De plus, dans ce tableau, figure la correspondance, en pourcentage pondéral, du poids des groupes hydroxyéthyle fixés soit par rapport au poids de cellulose sèche, soit par rapport au poids de l'éther sec, pour les divers éthers nommés. Ce dernier mode d'expression est celui que j'emploierai au cours de ce travail.

Noms trouvés dans les brevets	Noms adoptés	Désignation. Les dérivés suivants contiennent	Teneur en g. de substituant pour 100 g. de cellulose	Teneur en g. d'oxyde d'éthylène pour 100 g. d'éther
Dérivé « tri »	Dérivé 1/3	Un groupement hydroxyéthylique pour trois motifs celloglucane.	9,25	8,47
Dérivé « di »	Dérivé 1/2	Un groupement hydroxyéthylique pour deux motifs celloglucane.	13,8	12,15
Dérivé « mono »	Monoéther	Un groupement hydroxyéthylique pour un motif celloglucane.	27,7	21,73
	Diéther	Deux groupements hydroxyéthyliques pour un motif celloglucane.	55,5	36
	Triéther	Trois groupements hydroxyéthyliques pour un motif celloglucane.	83,4	45,4

Enfin, par convention et pour alléger la représentation de la cellulose et de ses dérivés, les chaînes cellulosiques seront figurées suivant l'habitude par un trait vertical en admettant que le groupe oxhydrile dégagé de cette chaîne qui entre en réaction soit le seul représenté comme par exemple :



III. — Bibliographie

1° *Historique.*

Les hydroxyalcoylcelluloses ont été signalées pour la première fois par Suida en 1905 et ont fait depuis l'objet de nombreuses recherches dont les plus importantes, en ce qui concerne l'histoire de ces dérivés, sont transcrites dans les brevets de Dreyfus (2) et Lilienfeld (3) publiés en 1912 et 1916.

Le premier travail mentionnant l'emploi de l'oxyde d'éthylène comme agent d'éthérification est dû à Hubert (4) et date de 1923.

Mais ce n'est qu'entre 1928 et 1938 que les principaux travaux furent mis au point, réalisant les conditions nécessaires pour une éventuelle application industrielle.

Il est à remarquer que la plupart des travaux publiés à ce sujet sont sanctionnés par des brevets, sauf les articles de Shorygin et Rimashevskaya (5, 6) publiés en 1933 et 1939, de Danilov en 1938 (7) et celui de Shorger et Shoemaker (8) qui, résumant la série de brevets pris par ces auteurs, est le travail le plus important sur ce sujet.

Enfin, il faut signaler deux articles d'ordre bibliographique dus à Worden (9) et T.-P. Clément (10) parus respectivement en 1933 et 1937.

2° *Etude des préparations des hydroxyalcoylcelluloses.*

Les éthers pour lesquels les plus nombreuses préparations ont été proposées sont les hydroxyéthyl- et hydroxypropylcelluloses.

Les préparations indiquées peuvent se classer suivant la nature de l'agent d'éthérification employé. Il convient donc de distinguer l'emploi des agents éthérifiants halogénés, du genre halogénures d'alcoylène ou halohydrines, de celui des époxydes d'alcoyles.

A. — Emploi d'un agent d'éthérification halogéné.

Le principe de ce mode de préparation repose sur la réaction suivante :

$$\text{—OH} + \text{HONa} + \text{X—R} \rightarrow \text{—O—R} + \text{XNa} + \text{H}_2\text{O}$$

où X représente un halogène et R un radical hydroxyalcoylé ou pouvant le devenir ultérieurement. Il faut donc distinguer l'intervention des agents du type X — R′X′ de ceux du type XR′ — OH, leur mode d'action étant différent.

a) *Emploi des agents éthérifiants du type* X — R′X′. — Dreyfus a proposé l'emploi de chloro-1 bromo-2 éthane ainsi que celui de dérivés dihalogénés plus complexes (11, 12). La réaction doit se faire en présence d'un excès notable d'alcali de façon à transformer la fonction halogénure non combinée en fonction oxhydrile. L'auteur signale que l'emploi d'un composé ayant deux halogènes différents conduit au résultat désiré tandis que l'emploi du dichloroéthane symétrique par exemple donne des ponts entrec haînes en raison de la vitesse de réaction égale des deux halogènes terminaux. Cet auteur (13) propose les sels de cuivre comme catalyseur de cette réaction.

Lilienfeld (14) a également breveté ce genre de préparation pour des dérivés mixtes hydroxyalcoyl-alcoylcellulosiques.

b) *Emploi des halohydrines.* — Ce procédé se rapproche de l'emploi d'un époxyde puisque, dans le cas des halohydrines qui est le plus fréquent, il revient à le préparer au sein de la masse réactionnelle.

L'alcali-cellulose sur laquelle agit l'halohydrine contient assez de soude pour assurer sa transformation intégrale en époxyde (Burgess Lab. 15).

Peters (16, 17) a le premier breveté cette préparation, mais son mode opératoire est long et délicat, faisant intervenir divers catalyseurs. Les solutions proposées par Dreyfus (18, 19) et Lilienfeld (20, 21, 22) sont simples puisqu'il s'agit de faire agir la monochlorhydrine du glycol ou des dérivés similaires sur de l'alcali-cellulose à la température ordinaire. Les Imperial Chemical Industries (23) et l'I. G. Farbenindustrie (24, 25) ont pris des brevets qui n'apportent sur ce sujet aucune précision nouvelle.

B. — Emploi des époxydes d'alcoyle.

D'une façon générale, cette méthode consiste à traiter une alcali-cellulose par l'époxyde choisi, suivant la réaction :

$$\left|\!-OH, HONa + CH_2\!-\!CH_2\!-\right| \quad \left|\!-O-CH_2CH_2OH + HONa.\right.$$
$$\qquad\qquad\quad \backslash O /$$

La première préparation de ce genre a été brevetée par Hubert (4) puis améliorée ensuite par Dreyfus (26). Dans la plupart des brevets, l'alcali-cellulose s'obtient par trempage du matériau cellulosique dans une solution de soude de concentration voisine de 30 o/o pendant une quinzaine de minutes. L'alcali-cellulose est ensuite pressée de façon à lui laisser une teneur déterminée en solution sodique, puis déchiquetée. Elle subit enfin une opération de mûrissage pendant 24 heures. L'alcali-cellulose est alors traitée par l'époxyde choisi qui est presque généralement de l'oxyde d'éthylène, de diverses manières, c'est-à-dire :

a) par un époxyde sous forme de vapeur (27, 28, 29),
b) par un mélange gazeux : époxyde-gaz inerte (31, 32),
c) par un mélange époxyde-acétone (33),
d) par un époxyde liquide (34).

Le travail le plus important et le plus précis sur l'emploi de l'oxyde d'éthylène est dû à Shorger (35).

D'autres auteurs ont proposé de faire agir un époxyde sur de la

cellulose prétraitée par une solution ammoniacale (36 à 42); les uns présentant l'action de l'ammoniaque comme une catalyse, les autres prétendant obtenir des dérivés aminés de la cellulose.

Rohm et Hass traitent une solution de cellulose dans une base d'ammonium quaternaire par un époxyde (43).

Il est impossible de déterminer par cette simple classification quel est le mode de préparation le plus efficace, chaque école préconisant sa propre méthode. Il semble cependant que l'emploi des époxydes d'alcoyle tende à se généraliser tandis que celui des dérivés dihalogénés est totalement abandonné.

3° *Propriétés des hydroxyalcoylcelluloses.*

La propriété la plus marquante de ces dérivés est leur solubilité dans les solutions faiblement alcalines ou dans l'eau pure. Cette solubilité varie avec le genre du traitement appliqué, les qualités de la

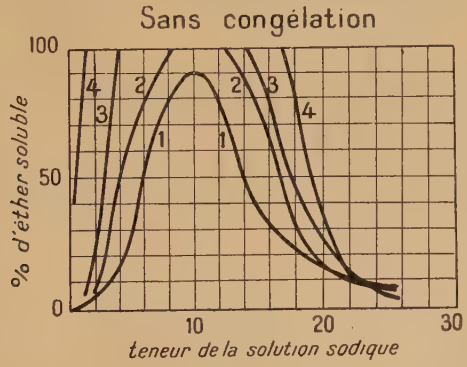


Fig. 1 *a*.

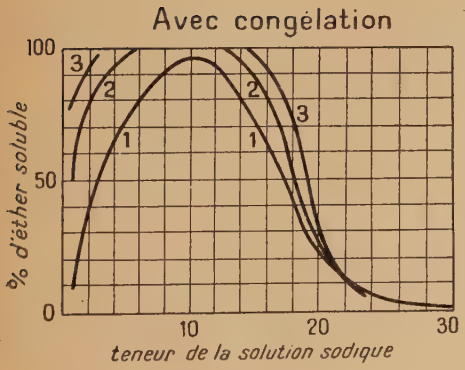


Fig. 1 *b*.

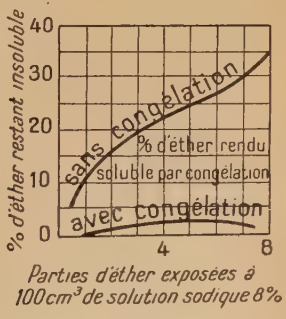


Fig. 1 *c*.

matière première employée, mais surtout avec la nature et la teneur en groupes substituants par rapport à l'unité celloglucane. C'est Shorger qui a mis au point les conditions de préparation pour obtenir les caractères de solubilité déterminés des hydroxyéthylcelluloses (fig. 1) (44, 48, 49). Il démontre également les avantages de la congélation (freezing) des solutions qui assure une meilleure solvatation du matériau.

Les solutions d'hydroxyéthylcelluloses, solubles seulement dans une solution alcaline, peuvent être coagulées par un acide. Cette propriété permet d'obtenir des fils et des films (49, 50).

Ces dérivés jouissent des mêmes propriétés chimiques que la cellulose et peuvent être estérifiés à leur tour par les méthodes classiques (51 à 56). De même, ils peuvent être éthérifiés par les mêmes méthodes que pour la cellulose (57 à 59).

En combinant ces diverses réactions, il est possible de préparer des dérivés mixtes éther-éther ou éther-ester dont les propriétés sont essentiellement variables (60 à 68).

II

PRÉPARATION DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES

I. — Introduction

L'étude des méthodes de préparation des hydroxyéthylcelluloses va nous permettre de comparer entre elles les diverses techniques exposées lors de l'étude bibliographique. En effet, les brevets qui protègent ces méthodes ne donnent aucune indication sur les résultats obtenus. Il faut donc établir une comparaison systématique des divers procédés en tenant compte de la qualité des produits finals et surtout de leur teneur en groupes substituants. Cette teneur devra être évaluée par une méthode de mesure identique pour tous les dérivés obtenus et calculée dans un système cohérent.

Cependant, le cas des préparations faisant intervenir des agents d'éthérification du type $X - R' - X'$ n'a pas été examiné car, si cette méthode est importante au point de vue historique, elle a été rapidement abandonnée au profit de l'emploi des halohydrines et époxydes d'alcoyle. Ce sont ces deux derniers procédés qui ont été comparés.

II. — Généralités

Les diverses méthodes de préparation ont été comparées dans le cas des hydroxyéthylcelluloses. Le principe de ces préparations consiste à faire agir sur un matériau cellulosique, prétraité par une solution aqueuse de soude, l'agent d'éthérification convenable, soit ici la monochlorhydrine du glycol et l'oxyde d'éthylène.

Il existe une analogie dans l'emploi de ces deux réactifs. En effet, nous pouvons admettre que l'action de la monochlorhydrine du glycol sur une alcali-cellulose contenant suffisamment de soude s'effectue en deux temps :

1° La soude décompose la monochlorhydrine en oxyde d'éthylène :

$$ClCH_2CH_2 - OH + HONa \rightarrow CH_2 - CH_2 + ClNa + H_2O.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \backslash O /$$

2° L'oxyde d'éthylène agit ensuite sur l'alcali-cellulose :

$$\left|\!-OH, HONa + CH_2 - CH_2 \rightarrow \right|\!-OCH_2CH_2 - OH + HONa.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \backslash O /$$

Entre les méthodes précitées, il n'y a donc qu'une différence : dans la première, l'oxyde d'éthylène est préparé *in situ* tandis que dans la deuxième, il est préparé à part.

Le mécanisme de l'action de l'oxyde d'éthylène peut s'expliquer en remarquant que ce réactif est instable en présence d'hydroxydes alcalins. En effet, les bases alcalines, en provoquant la rupture de son cycle, lui permettent de se polymériser (64, 65, 66). D'autre part, l'alcali-cellulose est un composé d'addition d'un hydroxyde alcalin et de la cellulose. Il est alors compréhensible qu'une molécule d'oxyde d'éthylène mise en présence de la combinaison d'addition d'un oxhydrile cellulosique et de soude se combine avec cet oxhydrile, la molécule de soude provoquant à ce niveau même la rupture de l'hétérocycle. Le schéma suivant représente donc bien le phénomène :

$$\left|\!-OH, HONa + CH_2 - CH_2 \rightarrow \right|\!-O - CH_2 - CH_2 - OH + HONa.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \backslash O /$$

Dès lors, si cette suite de réactions est admise, il est loisible de penser *a priori* que l'emploi de l'oxyde d'éthylène est préférable du fait que les quantités de soude nécessaires seront moindres.

Les produits ultimes seront donc souillés par une quantité faible

de sel de sodium issu de la neutralisation de l'alcali. De plus, l'oxyde d'éthylène gazeux est beaucoup plus maniable que la monochlorhydrine du glycol, ce qui facilitera la mise en contact des réactifs. Ces conclusions vont être vérifiées lors de l'exposition des résultats.

III. — Prétraitements

Le matériau cellulosique employé tout au long de ce travail est du linters de coton fourni par la poudrerie de Bergerac et apprêté par ses soins. Le même prétraitement de ce linters a été adopté pour toutes les préparations de façon à éliminer l'influence de cette opération sur la qualité des produits finals. Il consiste à tremper le linters dans une solution aqueuse de soude à 30 o/o d'hydroxyde pendant 15 minutes. L'alcali-cellulose est ensuite essorée et pressée de façon à l'amener à une teneur en solution sodique déterminée. Dans le cas où la monochlorhydrine du glycol est employée, cette teneur doit être voisine de sept à huit fois le poids initial de cellulose, ce qui correspond à environ neuf molécules de soude pour un motif celloglucane. Si l'oxyde d'éthylène est l'agent choisi, cette teneur doit être abaissée à trois fois le poids initial de cellulose, soit un peu plus de trois molécules de soude pour un motif.

L'alcali-cellulose est ensuite défibrée et mise à l'abri de l'air pour éviter la carbonatation de la soude.

Ce système de prétraitement est celui préconisé dans la plupart des brevets dont les auteurs semblent d'accord sur ce point.

L'opération de mûrissement n'a pas été appliquée car ce procédé, s'il modifie la qualité des produits finals, ne semble pas influer sur la teneur en groupes substituants.

D'autres méthodes de prétraitement ont été essayées au cours de ce travail. Les hydroxydes alcalino-terreux et certains de leurs sels, ainsi que le chlorure de zinc sont des agents gonflants de la cellulose et des catalyseurs de polymérisation de l'oxyde d'éthylène. D'après ce que nous avons dit, leur emploi semblerait tout indiqué, mais les résultats obtenus avec ces agents sont très médiocres ou nuls parce qu'ils n'interviennent pas aussi efficacement que la soude.

IV. — Action de la monochlorhydrine du glycol sur de l'alcali-cellulose

L'alcali-cellulose, préparée comme il a été indiqué plus haut, est placée dans un ballon muni d'un système d'agitation et d'une ampoule à brome. La monochlorhydrine du glycol est placée dans l'ampoule à brome à raison de dix molécules pour un motif celloglu-

cane. Elle est versée goutte à goutte sur l'alcali-cellulose en maintenant une agitation aussi efficace que possible. Lorsque tout est introduit dans le ballon, l'opération est poursuivie encore pendant 4 heures à température ambiante. Le matériau cellulosique est ensuite débarrassé de la soude en excès en la neutralisant par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 o/o. Il est alors lavé à l'eau jusqu'à disparition totale du chlorure de sodium, puis à l'éthanol et enfin séché à 70° pendant 12 heures.

L'inconvénient de ce mode opératoire est la perte d'une grande partie de l'oxyde d'éthylène qui se forme au cours de la réaction (Eb_{760} : 10°). Même avec un système d'agitation muni d'un joint de mercure, une partie notable de l'oxyde d'éthylène est perdue.

D'autre part, si l'opération a lieu à une température voisine de 5° la vitesse de réaction devient très lente, ce qui n'améliore pas le rendement de la substitution.

Pour pallier ce défaut, une série d'essais a été effectuée à température ambiante et dans des conditions identiques, mais en vase clos. L'absence d'agitation ne permet pas d'obtenir dans ce cas des produits homogènes et le gain en groupes fixés n'est pas appréciable, car une partie de la cellulose n'est pas transformée.

Les produits obtenus à la suite de ces préparations ont un aspect identique à celui du matériau de départ. Leur teneur maxima en poids de groupes substituants ne dépasse pas 10 o/o, ce qui correspond à des dérivés dont la teneur est inférieure à celle des dérivés 1/2. Ils sont alors solubles dans une solution aqueuse de soude à 10 o/o d'hydroxyde et peuvent être reprécipités de leur solution par addition d'une solution acide.

Les résultats obtenus par cette méthode sont donc médiocres, le point délicat étant la mise en contact rationnelle des réactifs Il est évident qu'en répétant plusieurs fois l'opération, les teneurs augmentent, mais les quantités de réactifs utilisées rendent cette méthode trop dispendieuse.

V. — Action de l'oxyde d'éthylène gazeux sur de l'alcali-cellulose

Cette méthode permet d'éviter les inconvénients signalés lors des préparations précédentes. En effet, s'il est difficile de mélanger intimement un liquide et de l'alcali-cellulose sans avoir recours à une quelconque agitation, il est aisé de faire circuler un gaz sur cette alcali-cellulose à des températures et pressions variées. L'oxyde d'éthylène diffuse bien à travers une masse d'alcali-cellulose et peut être récupéré facilement par liquéfaction pour être recyclé. En outre, les impuretés dues à la chlorhydrine du glycol sont éliminées.

L'appareillage employé devra donc répondre aux conditions suivantes : assurer une circulation de l'oxyde d'éthylène sur l'alcali-cellulose, permettre sa récupération après passage sur l'alcali-cellulose, ainsi que le contrôle des températures de la masse cellulosique car la réaction de l'oxyde d'éthylène sur de la cellulose est exothermique.

Après des modifications successives, le montage suivant a été adopté pour répondre aux conditions posées plus haut. L'appareil comprend les organes suivants (fig. 2) :

1° Une chambre de réaction composée essentiellement d'un réfrigérant. L'alcali-cellulose est légèrement tassée dans le tube central

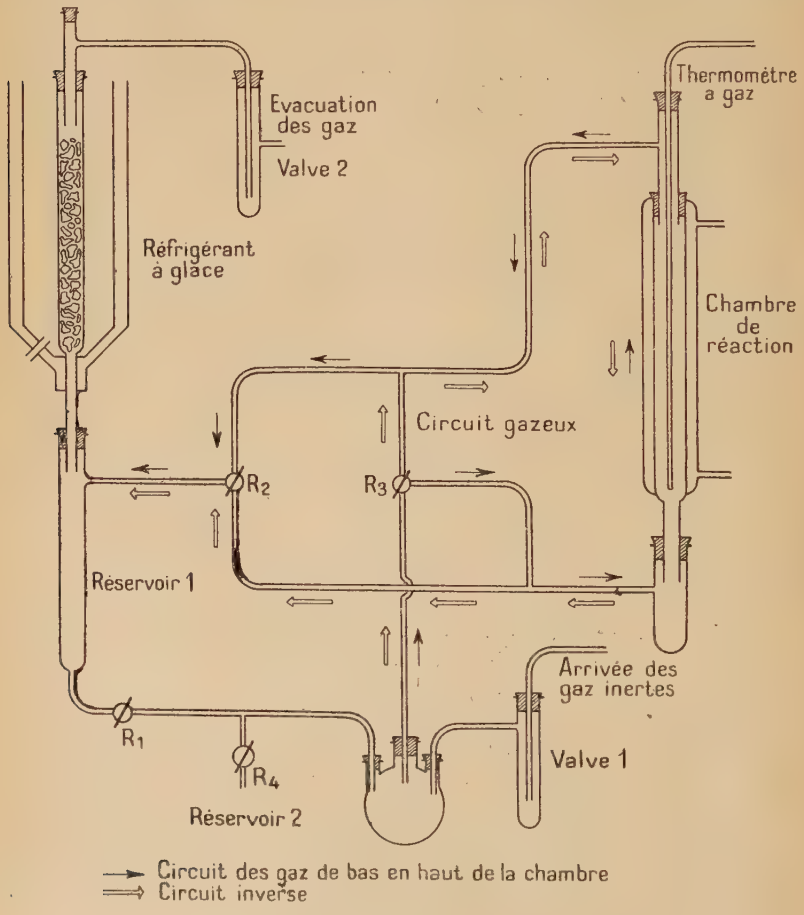
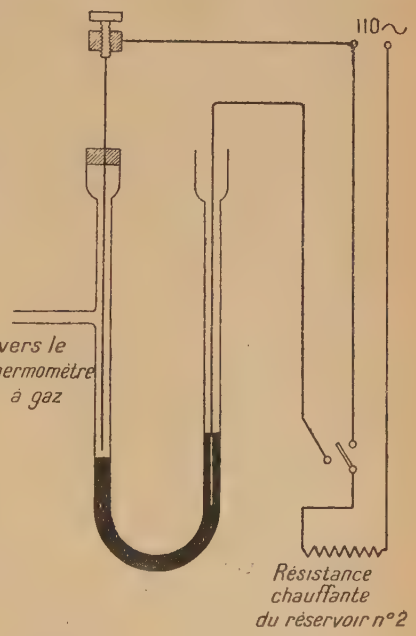


Fig. 2.

de ce réfrigérant, autour d'un tube de verre fermé à une de ses extrémités et jouant le rôle de thermomètre à gaz. La circulation de l'oxyde d'éthylène gazeux est assurée par les orifices supérieurs et inférieurs du réfrigérant. La chambre peut être réfrigérée par une circulation d'eau entre les enveloppes.

2° Un ensemble assurant la distillation du gaz. Cet ensemble comprend en premier lieu un réfrigérant où un mélange de glace et sel assure une température de — 10° environ. En dessous de ce réfrigérant se trouve un premier réservoir (1) où se rassemble l'oxyde d'éthylène liquide condensé dans le réfrigérant supérieur. Le liquide peut être envoyé de là dans un deuxième réservoir (2) grâce à un robinet (R_1). Le réservoir inférieur (2) peut être chauffé légèrement suivant les besoins, de façon à assurer la distillation de l'oxyde d'éthylène. L'oxyde d'éthylène gazeux est alors conduit à la chambre de réaction par deux chemins différents de manière à passer alternativement de bas en haut et de haut en bas de la chambre, ce qui assure une attaque homogène de la cellulose. Cette circulation alternative est commandée par deux robinets (R_3 et R_4).



MANOMÈTRE CONTACTEUR A MERCURE

Fig. 3.

De plus, ce système comprend, outre le robinet (R_4) d'arrivée de l'oxyde d'éthylène, deux valves (V_1 et V_2) qui permettent l'une, l'adjonction d'un gaz inerte (V_1) et l'autre, l'évacuation des gaz en surpression (V_2).

3° Un montage électrique qui assure la régulation thermique de la chambre de réaction. Ce dispositif est commandé par le thermomètre à gaz placé dans la chambre de réaction (fig. 3). Ce thermomètre, en relation avec un manomètre contacteur à mercure, coupe automatiquement le circuit qui alimente le chauffage du réservoir (2) si la température de la chambre dépasse une valeur donnée. L'oxyde d'éthylène qui possède une forte chaleur de vaporisation cesse alors

de distiller et la température tombe au sein de la masse réactionnelle jusqu'à la remise en circuit de la résistance chauffante et ainsi de suite. Le système thermomètre à gaz et manomètre à mercure est étalonné au préalable de 5° en 5°.

Cet appareil de laboratoire permet en combinant d'une part la réfrigération extérieure de la chambre et le débit de l'oxyde d'éthylène et de l'autre sa dilution par un gaz inerte, d'obtenir rapidement toute une gamme de produits dans des conditions très strictes de température et de pression.

La chambre de réaction peut contenir 75 g. d'alcali-cellulose, soit 25 g. de cellulose pure. L'oxyde d'éthylène provient soit d'un générateur permettant de le préparer à partir de la chlorhydrine du glycol, soit d'une bouteille commerciale. Les quantités de ce réactif habituellement employées sont telles qu'il y ait au minimum quatre molécules d'oxyde d'éthylène pour un motif celloglucane.

L'opération demande une durée de 4 à 5 heures suivie d'un repos de 24 heures. Dès que la réaction commence l'alcali-cellulose jaunit puis devient brune, coloration provoquée par la formation d'un polymérisat d'oxyde d'éthylène. La température de la chambre de réaction est maintenue aux environs de 50°, température à laquelle la vitesse de réaction est suffisante, mais le matériau n'est que peu dégradé. Les oscillations de la température sont de l'ordre de 10°.

Cependant, malgré toutes ces précautions, l'emploi de l'oxyde d'éthylène pur amène une réaction trop brutale. La température de la chambre de réaction est trop élevée aux extrémités et à ces endroits, le matériau cellulosique charbonne. Les meilleurs résultats sont obtenus en diluant l'oxyde d'éthylène par de l'azote. Les produits ont un bel aspect et sont très homogènes. La marche de l'opération n'est modifiée en rien par cette addition d'azote.

Comme l'action de l'oxyde d'éthylène sur l'alcali-cellulose doit être freinée à la température à laquelle l'opération a lieu, il est inutile d'accélérer la réaction en opérant sous pression.

Les hydroxyéthylcelluloses ainsi préparées ne peuvent être purifiées de la même manière que lors des préparations à base de monochlorhydrine. Les teneurs en groupes substituants de ces dérivés sont en effet suffisantes pour leur assurer une solubilité dans l'eau ou à défaut un gonflement tel que ce milieu est à proscrire. Il faut, dans ce cas, verser la masse réactionnelle dans de l'acétone contenant la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique pour neutraliser la soude de prétraitement. Comme le dérivé cellulosique reste, malgré le traitement acide, légèrement brunâtre, il convient d'ajouter à la solution acétonique une petite quantité de permanganate de potassium. A la suite de ce blanchiment, le produit est essoré et lavé avec de l'acétone propre. Au cours de cette opération, il se forme une certaine quantité de chlorure de sodium qui est également insoluble

dans ce milieu. Cette quantité qui atteint 30 o/o du poids de l'éther ne peut être négligée. Seule une extraction prolongée par de l'éthanol en soxhlet permet de séparer le chlorure de sodium du dérivé cellulosique. Le chlorure de sodium est légèrement soluble dans l'éthanol à chaud alors que les hydroxyéthylcelluloses y sont totalement insolubles. Ce traitement permet également d'éliminer le chlorure de manganèse qui s'est formé pendant le blanchiment. Après extraction, les produits sont séchés à 70° pendant 12 heures. Les hydroxyéthylcelluloses traitées de cette manière sont identiques d'aspect au matériau de départ. Cependant, si ces dérivés sont précipités de leur solution aqueuse, par un non-solvant comme l'acétone, ils se présentent sous forme d'une poudre blanche.

Cette méthode de préparation permet d'obtenir facilement des hydroxyéthylcelluloses dont la teneur est voisine de 22 o/o en poids de groupe hydroxyéthyl, ce qui correspond au mono-éther. Lorsque le taux en groupements substituants dépasse cette limite, les produits obtenus, solubles totalement dans l'eau, sont difficiles à isoler du milieu réactionnel. L'augmentation de la teneur est obtenue soit en faisant agir des quantités d'oxyde d'éthylène supérieures à celles indiquées plus haut et de façon plus prolongée, soit en traitant de nouveau un monoéther comme une cellulose non traitée. Le matériau cellulosique perd alors sa forme originelle, se dégrade considérablement et acquiert une affinité pour l'eau telle qu'il peut déshydrater de l'acétone contenant un peu d'eau. Dans ce cas, même après avoir éliminé la soude de prétraitement, la solution acétonique se sépare en deux couches, l'une contenant l'acétone et l'autre la phase eau hydroxyéthylcellulose.

Ce sont donc des éthers de toutes teneurs qui peuvent être préparés par cette méthode mais au delà d'une certaine limite, ils sont difficiles à isoler de la masse réactionnelle par les méthodes usuelles.

VI. — Comparaison des méthodes de préparation

Il est important de connaître la teneur des hydroxyéthylcelluloses d'une part, en vue de déterminer quelle est la méthode de préparation la plus efficace et de l'autre, d'étudier l'influence des groupes substituants sur leurs propriétés physiques et chimiques. Or, il est impossible de déduire la teneur de ces dérivés des quantités de réactifs employées au cours de l'une ou de l'autre méthode. Les pertes en oxyde d'éthylène sont en effet trop importantes pour que le renseignement désiré puisse être obtenu par ce procédé.

Les méthodes d'évaluation des teneurs en groupes hydroxyéthyliques fixés sur un motif celloglucane qui ont été adoptées dans ce travail sont de deux sortes :

L'une, l'analyse pondérale, donne par le truchement des teneurs en carbone et en hydrogène les indications désirées. Mais comme les hydroxyéthylcelluloses sont des substances très hygroscopiques, les erreurs de dosage sont fréquentes, car les quantités d'eau absorbées au cours d'une manipulation ne sont pas négligeables.

L'autre méthode, plus simple mais moins précise, consiste à peser le matériau cellulosique après le traitement habituel. En opérant d'une façon absolument systématique, la teneur en eau du produit est constante d'un échantillon à l'autre. A la suite d'un grand nombre d'observations, en admettant un coefficient de perte de 5 o/o dans lequel intervient la teneur en eau, l'augmentation de poids correspond aux groupements hydroxyéthyliques fixés sur une quantité donnée de cellulose. Il est facile alors de calculer leur teneur pour 100 g. d'éther. Ces deux méthodes donnent des résultats en bon accord : par exemple, un dérivé dont la teneur est établie par la méthode des pesées aurait la composition centésimale suivante :

C o/o : 46,55 ; H o/o : 6,7

tandis que l'analyse pondérale donne :

C o/o : 46,65 ; H o/o : 6,62.

Il suffit donc de comparer les teneurs en substituant obtenues pour constater que l'emploi de l'oxyde d'éthylène est préférable à celui de la monochlorhydrine du glycol. La monochlorhydrine ne permet pas d'obtenir des dérivés dont la teneur dépasse 10 o/o tandis que l'emploi de l'oxyde d'éthylène donne des hydroxyéthylcelluloses de toutes teneurs en une seule opération. De plus, dans le cas de la monochlorhydrine du glycol, le rendement de l'opération correspond à une molécule combinée pour 12 molécules mises en jeu, tandis que pour l'oxyde d'éthylène ce rendement est d'une molécule pour quatre mises en œuvre.

Il est bien évident que cette comparaison n'est valable que dans les conditions opératoires décrites. Cependant, si au laboratoire elle permet de comparer les méthodes proposées, elle peut inspirer certaines remarques pour une éventuelle fabrication industrielle.

III

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

I. — Clichés de diffraction de rayons X

Le fait de greffer une courte chaîne hydroxyéthylique sur un motif celloglucane doit perturber considérablement la structure de la maille cristalline élémentaire. Afin de tâcher de déterminer les carac-

téristiques de celle-ci, différents clichés obtenus par diffraction de rayons X ont été comparés avec ceux donnés dans des circonstances analogues par des fibres cellulosiques.

Une première série de clichés (1) a été effectuée sur des fils d'hydroxyéthylcellulose de composition voisine du dérivé 1/2 préparés par coagulation d'une solution sodique de ce dérivé dans un bain acide. Devant l'impossibilité de préparer des fils semblables avec des hydroxyéthylcelluloses de degré de substitution plus élevé, des clichés de diffraction ont été étudiés sur des fibres de ramie traitées par de l'oxyde d'éthylène dans les conditions données précédemment.

L'examen des clichés obtenus sur ces deux séries de fibres d'hydroxyéthylcellulose ne permet pas de constater de variations des paramètres cristallins par rapport à ceux de la cellulose mercerisée. Dans tous les cas, il reste semble-t-il, une forte proportion de cellulose mercerisée non substituée et le dérivé hydroxyéthylique doit se présenter sous forme amorphe. La réaction de substitution doit provoquer une forte désorganisation du réseau cristallin cellulosique dans les zones où elle se produit. Il est vraisemblable que la réaction de substitution commence dans le domaine amorphe des fibres mercerisées et se propage dans l'intérieur des domaines cristallins en les désorganisant plus ou moins profondément. Quoi qu'il en soit, il est impossible de déduire des images de diffraction de rayons X des considérations structurales sur le réseau de l'hydroxyéthylcellulose.

II. — Action de l'eau sur les hydroxyéthylcelluloses

Les hydroxyéthylcelluloses ont été proposées comme matière première pour la fabrication de fils et de films. Cependant, du fait de leur constitution chimique, ces dérivés sont sensibles à l'action de l'eau qui, en les gonflant, diminue leur résistance même s'ils ne manifestent pas de solubilité complète dans l'eau.

Par exemple, les fils préparés pour l'étude de la diffraction aux rayons X ont, à l'état parfaitement sec, une résistance moyenne à la traction de 150 g. pour un diamètre de 13/100 de millimètre. Leur résistance devient nulle si une gouttelette d'eau vient en leur contact.

La sensibilité des hydroxyéthylcelluloses est aussi très marquée vis-à-vis de la vapeur d'eau que ces dérivés absorbent plus vite que la cellulose native. Dans une enceinte close contenant de l'eau et maintenue à la température constante de 25°, ont été placés deux échantillons, l'un de cellulose et l'autre d'hydroxyéthylcellulose de degré de substitution de 18 o/o. Ces échantillons, séchés pendant

(1) Ces clichés ont été obtenus dans les laboratoires de M. Trillat que nous sommes heureux de remercier ici.

15 jours sous vide et sur anhydride phosphorique, sont pesés avant le début de l'expérience, puis mis en contact de vapeur d'eau saturante et repesés d'heure en heure. Le tableau suivant reproduit les résultats obtenus ramenés à 1 g. de matériau cellulosique.

Temps	Augmentation de poids		Gain de poids par heure	
	Cellulose	Hydroxy	Cellulose	Hydroxy
1	0,052	0,069	0,052	0,069
2	0,070	0,105	0,018	0,036
3	0,077	0,128	0,007	0,023
4	0,083	0,147	0,006	0,019
5	0,087	0,163	0,005	0,016
6	0,091	0,176	0,004	0,013
7	0,094	0,187	0,003	0,012
8	0,096	0,198	0,002	0,011

L'examen des courbes d'absorption d'eau (fig. 4) indique que l'échantillon d'hydroxyéthylcellulose absorbe dans les conditions qui ont été exposées deux fois plus d'eau que celui de cellulose. Il est donc évident que, mise à part la facilité de fabrication de films et de fils d'hydroxyéthylcellulose, l'emploi de ce matériau présente trop d'inconvénients pratiques pour prétendre remplacer les dérivés cellulosiques classiques.

III. — Dosage de l'eau contenue dans les hydroxyéthylcelluloses

Devant la sensibilité des hydroxyéthylcelluloses vis-à-vis de l'eau et de sa vapeur, il est nécessaire de pouvoir en doser l'humidité par une méthode rapide. La méthode la plus efficace est le dosage de l'eau par le procédé de Zerevitinof. L'eau décompose le bromure de méthylmagnésium suivant la réaction :

$$H_2O + 2CH_3MgBr \rightarrow 2CH_4 + MgBr_2 + MgO.$$

Il suffit de mesurer le volume de méthane dégagé pour en déduire la teneur en eau du matériau cellulosique. Une expérience préalable a montré que ni la cellulose ni une hydroxyéthylcellulose séchées convenablement, ne réagissent avec le réactif employé.

Des dosages effectués, nous pouvons déduire que la teneur en eau d'une hydroxyéthylcellulose après sa préparation ne semble pas dépendre du degré de substitution, mais uniquement du mode de séchage. Cette méthode a permis d'établir en outre qu'une hydroxy-

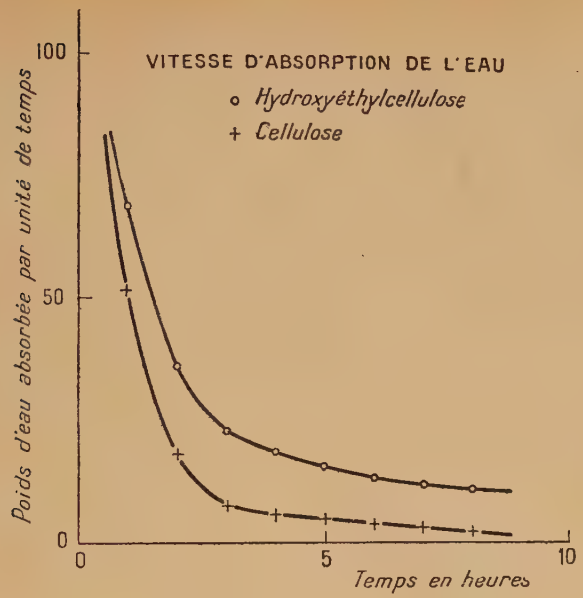

VITESSE D'ABSORPTION DE L'EAU
o Hydroxyéthylcellulose
+ Cellulose
Poids d'eau absorbée par unité de temps
100
50
0
0
5
10
Temps en heures

Fig. 4 *a*.

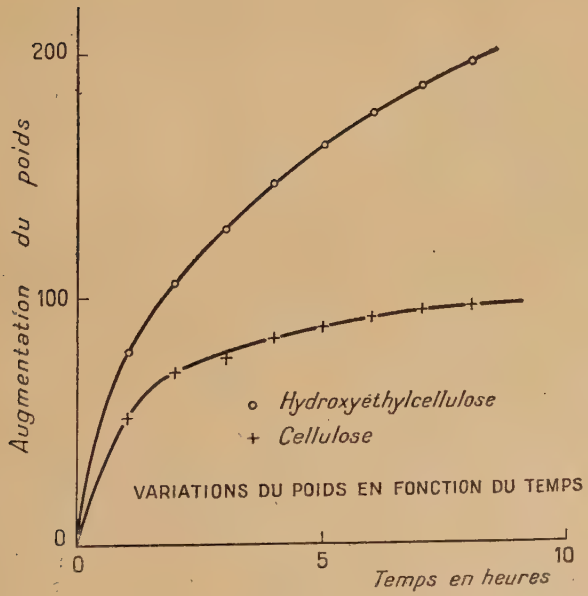

Augmentation du poids
200
100
0
o Hydroxyéthylcellulose
+ Cellulose
VARIATIONS DU POIDS EN FONCTION DU TEMPS
0
5
10
Temps en heures

Fig. 4 *b*.

éthylcellulose possède, après séchage de 12 heures à 70°, une humidité de 5 o/o. Après 3 heures sous vide et sur anhydride phosphorique, cette humidité tombe à 2 o/o, mais il ne faut pas moins de 10 jours dans les mêmes conditions pour qu'elle devienne nulle.

IV. — Pouvoir émulsifiant

Les solutions aqueuses des hydroxyéthylcelluloses ont un pouvoir émulsifiant marqué. Par exemple, une solution aqueuse et neutre d'une hydroxyéthylcellulose soluble dans l'eau permet d'obtenir une émulsion avec de l'huile de vaseline. Cette émulsion est du type eau dans l'huile et demande plus de 3 semaines pour se casser.

Les dispersions de ces dérivés dans des solutions sodiques présentent la même caractéristique et permettent d'obtenir une saponification très rapide des glycérides. La fabrication d'un savon est par ce procédé considérablement accélérée.

IV

ACTION DES AGENTS D'HALOGÉNATION SUR LES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES

Dans le cadre de ce travail, il est indispensable d'étudier le comportement des hydroxyéthylcelluloses vis-à-vis des agents d'halogénation habituels en vue d'obtenir des halogénoéthylcelluloses, premiers termes possibles de toute une série de dérivés cellulosiques. Des travaux similaires ont été effectués par Carré et Mauclaire (67) qui en traitant de la cellulose ordinaire par du chlorure de thionyle en présence de pyridine ont obtenu une monochlorocellulose. Dreyfus a publié une série de brevets sur la préparation des chloroéthylcelluloses par des méthodes semblables (68).

La réaction théorique correspondant à ces préparations est la suivante :

$$|\!-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2OH} + \mathrm{HCl} \rightarrow |\!-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2CH_2}-\mathrm{Cl} + \mathrm{H_2O}.$$

Quel que soit l'agent d'halogénation mis en œuvre, il est évident qu'une telle réaction doit provoquer une dégradation considérable du matériau cellulosique par suite de l'acide chlorhydrique libéré.

Il faut donc opérer le plus rapidement possible de façon à diminuer le temps de contact entre les réactifs. Dans ces conditions, l'emploi des agents d'halogénation du type chlorure de thionyle, pentachlorure de phosphore, etc., est préférable à celui de l'acide

Agent employé	Conditions	Diluants	En présence de pyridine	Temps de contact	Dégagement gazeux	Aspect du produit final	Analyse des halogènes
Chlorure de thionyle	A chaud	Benzène	Non	2 h.	$SO_2 + HCl$	Noir, insoluble tous solvants + goudrons.	Chlore
	A chaud	Benzène	Quantité stœchiométrique	2 h.	$SO_2 + HCl$	Noir, insoluble tous solvants + goudrons.	Chlore
	A froid	Néant	En excès	3 j.	Néant	Produit jaunâtre non transformé.	Traces de chlore
Pentachlorure de phosphore	A chaud	Benzène	Néant	2 h.	HCl	Produit noir, insoluble bons solvants + goudrons.	Chlore
	A chaud	Benzène	Quantité stœchiométrique	2 h.	HCl	Produit noir, insoluble dans solv. + goudrons.	Chlore
	A froid	Benzène	Quantité stœchiométrique	3 j.	Néant	Produit non transformé.	Traces de chlore
Phosphore rouge et brome	A chaud	Sulfure de carbone	Néant	2 h.	Néant	Produit entièrement dégradé.	
	A froid	Sulfure de carbone	Néant	3 j.	Néant	Produit inchangé.	Traces de brome

chlorhydrique dont l'action substituante est plus lente et qui est bien connu comme agent d'hydrolyse de la cellulose.

C'est dans cet esprit que les essais résumés dans le tableau de la page précédente ont été entrepris. Ils ont été effectués avec un léger excès de réactifs purs et secs par rapport aux proportions stœchiométriques. De plus, dans certains cas, un solvant inerte joue le rôle de diluant tandis que dans d'autres, la pyridine sert à neutraliser l'acide chlorhydrique formé dans la réaction.

En examinant les résultats obtenus, il apparaît qu'à température ambiante les réactifs employés ne réagissent pas tandis qu'à la température d'ébullition des diluants, la dégradation est très importante et le produit final a un aspect qui diffère totalement de celui de l'hydroxyéthylcellulose initiale.

L'action du brome et du phosphore rouge en présence de sulfure de carbone à chaud provoque une dégradation complète de l'hydroxyéthylcellulose.

La phase aqueuse, séparée après lavage à l'eau du sulfure de carbone et neutralisée, possède un fort pouvoir réducteur vis-à-vis du nitrate d'argent ammoniacal et de la liqueur de Fehling. Il ressort malgré tout qu'un certain nombre de fonctions oxhydrile des hydroxyéthylcelluloses a été remplacé par des fonctions halogénure, mais le support de ces fonctions ne peut plus être considéré, vu son faible degré de polymérisation, comme un véritable dérivé cellulosique sinon peut-être comme un produit de substitution d'une cellodextrine.

Les solvants employés (benzène et sulfure de carbone) jouent uniquement le rôle de diluants, mais ne facilitent en rien le contact entre les réactifs, car les hydroxyéthylcelluloses y sont totalement insolubles. Il y a là une première condition défavorable pour la mise en œuvre de cette opération. La pyridine semble être en milieu préférable d'abord parce qu'elle peut neutraliser l'acide chlorhydrique qui se forme et ensuite parce que, miscible à l'eau, elle pénètre bien dans la fibre cellulosique (voir préparation des esters d'hydroxyéthylcelluloses). Cependant, même en présence de pyridine, la dégradation est tellement importante qu'il faut conclure que les hydroxyéthylcelluloses sont très sensibles à l'action des hydracides. Ce caractère doit être attribué vraisemblablement à la très faible cristallinité et peut-être au commencement de dégradation des hydroxyéthylcelluloses qui permet, par gonflement, l'accès facile des réactifs hydrolysants sur les liaisons holosidiques du squelette cellulosique.

L'expérience suivante montre que, en effet, les hydroxyéthylcelluloses sont beaucoup plus sensibles que la cellulose à l'action des hydracides. 5 g. de cellulose et d'hydroxyéthylcellulose insoluble dans l'eau sont soumis à l'action d'une même quantité d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 2 o/o à 100° pendant 3 heures. Les

échantillons sont ensuite essorés, lavés et séchés à 70° pendant 12 heures. L'échantillon de cellulose accuse une perte de poids de 2 dg. et celui d'hydroxyéthylcellulose une perte de 38 dg. Les solutions de lavage et le filtrat de ce dernier échantillon, après neutralisation et élimination des chlorures, sont fortement réducteurs, ce qui prouve que la perte de poids n'est pas due simplement à la dissolution d'une partie du matériau, mais bien à une dégradation quasi totale.

Cette expérience confirme la fragilité des hydroxyéthylcelluloses vis-à-vis des hydracides. Leur action sur les liaisons holosidiques est plus rapide que celle des agents d'halogénation sur les fonctions oxhydriles, c'est-à-dire que la dégradation des hydroxyéthylcelluloses semble précéder la réaction d'halogénation. Il ne semble donc pas possible d'obtenir des halogénoéthylcelluloses convenables par les méthodes exposées plus haut.

V

ACTION DES AGENTS D'ÉTHÉRIFICATION AMINÉS SUR LA CELLULOSE

Les réactifs utilisés ont été le bromhydrate de β-bromé thylamine et l'éthylène-imine qui doivent pouvoir être comparés au point de vue réactionnel à la monochlorhydrine du glycol et à l'oxyde d'éthylène.

Il était intéressant de comparer le mode d'action de ces deux séries de corps sur la cellulose, l'une conduisant aux hydroxyéthylcelluloses et l'autre devant conduire aux aminoéthylcelluloses.

Comme l'halogénation ne peut être utilisée comme stade intermédiaire de l'amination, l'étude du mode d'action des agents d'éthérification porteurs d'une fonction amine s'imposait en vue de remplacer un certain nombre des fonctions oxhydrile de la cellulose par des groupes amine. On peut penser que la présence de ces derniers sur les macromolécules cellulosiques pourrait en effet leur conférer une affinité marquée pour les colorants acides employés habituellement pour la teinture des fibres polypeptidiques animales.

De tout temps, ce problème a intéressé les techniciens et de nombreuses solutions ont été proposées pour donner aux fibres cellulosiques de telles propriétés. Cependant, les dérivés cellulosiques, obtenus jusqu'ici, possèdent une teneur en azote qui dépasse rarement 2 o/o. Leurs caractères physiques sont de ce fait très voisins de ceux du matériau de départ et fort loin de ceux que l'on pourrait attendre de dérivés aminés de la cellulose. De plus, dans certains cas, il est difficile de déterminer si le groupe aminé est bien lié à la chaîne

cellulosique ou simplement fixé par absorption. L'obtention des aminoéthylcelluloses avec une teneur en azote convenable permettrait d'étudier leurs propriétés et de résoudre de façon satisfaisante le problème de la teinture des fibres cellulosiques par les colorants acides.

I. — Etude de l'action du bromhydrate de β-bromethylamine sur l'alcali-cellulose

Comme pour l'étude des préparations des hydroxyéthylcelluloses, il convient d'étudier d'abord le comportement vis-à-vis de la cellulose du bromhydrate de β-bromethylamine, analogue à la monochlorhydrine du glycol.

Cet agent est préparé simplement par action de l'acide bromhydrique en quantité convenable sur la monoéthanolamine suivant la réaction :

$$HO-CH_2-CH_2-NH_2 + 2BrH \rightarrow BrCH_2CH_2NH_2HBr + H_2O.$$

L'eau est éliminée au fur et à mesure de sa formation pour déplacer l'équilibre par distillation avant l'azéotrope eau-acide qui passe seulement à 126°. Le bromhydrate de β-bromethylamine, recristallisé dans l'éthanol, se présente sous forme de cristaux blancs F : 156°-157° facilement solubles dans l'eau.

Le linters de coton est prétraité comme dans le cas de l'emploi de la monochlorhydrine du glycol. Toutefois, la quantité de solution sodique laissée dans le matériau cellulosique est de l'ordre de quinze fois le poids initial de cellulose, de façon à pouvoir transformer intégralement le bromhydrate de β-bromethylamine. Les quantités de ce réactif mises en jeu sont de 6 molécules par motif celloglucane.

Dans ces conditions, les essais suivants ont été effectués :

1° Le mélange réactionnel est laissé 15 jours à la température ambiante en vase clos avec agitation intermittente.

2° Le mélange réactionnel est soumis à une ébullition au reflux pendant 24 heures.

Pendant ces opérations, le matériau cellulosique ne change pas d'aspect.

Lorsque le temps nécessaire est écoulé, le produit de la réaction est lavé d'abord avec une solution chlorhydrique, puis à l'eau jusqu'à ce que les sels issus de la neutralisation de la soude de prétraitement soient entièrement éliminés. Il est ensuite séché 12 heures à 70°. L'analyse ne révèle aucune présence d'azote.

Les mêmes essais ont été entrepris avec des hydroxyéthylcelluloses sans plus de succès. Parallèlement à ce qui avait été observé avec la monochlorhydrine du glycol, il se forme ici de petites quantités d'éthylène-imine.

Dès l'instant où la formation d'éthylène-imine a pu être mise en évidence, il devient certain que la réaction prépondérante est la suivante :

$$BrCH_2CH_2NH_2\ HBr + 2HONa \rightarrow 2BrNa + H_2O + CH_2 - CH_2.$$
$$\qquad\qquad\qquad

méthylphtalimine ne puissent se combiner à la cellulose permet de mieux comprendre le mécanisme de la réaction entre la monochlorhydrine du glycol et la cellulose. Il est possible en effet d'admettre deux schémas de cette réaction :

$$1^{o}\ \left|-OH + Cl-CH_2CH_2OH + HONa \rightarrow \right| -O-CH_2CH_2-OH + ClNa + H_2O$$

$$2^{o}\ ClCH_2CH_2-OH + HONa \rightarrow ClNa + H_2O + CH_2-CH_2 \quad (\text{O})$$

$$\left|-OH.NaOH + CH_2-CH_2 \ (\text{O}) \rightarrow \right| -O-CH_2CH_2OH + HONa$$

Si le premier mécanisme est l'image de la réalité, il n'existe aucune raison pour que le bromhydrate de β-brométhylamine, et encore moins la β-brométhylphtalimide, ne se combinent pas avec la cellulose même si à un autre stade l'éthylène-imine ne peut le faire. Or, comme ce n'est pas le cas, il faut bien admettre que la formation de l'hétérocycle est prépondérante et que suivant ses propriétés la combinaison se fait ou non. C'est donc le second schéma qui est bien l'image de la réalité.

III. — Etude de l'action de l'éthylène-imine sur la cellulose

Par analogie avec la préparation des hydroxyéthylcelluloses, il reste à examiner comment se comporte l'éthylème-imine vis-à-vis de la cellulose.

L'I. G. Farbenindustrie a publié deux brevets (67, 70) sur la préparation des aminoéthylcelluloses par cette méthode. Cette Société préconise de faire agir en phase vapeur de l'éthylène-imine sur une cellulose non prétraitée. Les teneurs en azote des produits obtenus en une seule opération seraient de l'ordre de 2 o/o et pourraient être portées à près de 10 o/o en répétant plusieurs fois le même traitement.

L'éthylène-imine est un liquide incolore à odeur caractéristique Eb_{760} : 56°-57°. Ce corps est instable et se polymérise rapidement (71). Mais à l'encontre de l'oxyde d'éthylène, il se polymérise en présence de traces d'acide comme catalyseur. Même l'anhydride carbonique suffit à provoquer cette polymérisation. L'éthylène-imine se conserve et peut être distillé sur un hydroxyde alcalin, de façon à empêcher toute amorce de polymérisation. Il est essentiel de noter cette différence dans le comportement des deux hétérocycles pour pouvoir interpréter les résultats obtenus plus loin.

L'éthylène-imine utilisée au cours de ce travail a été préparée par la méthode de Wenker modifiée par P. A. Leigthon et ses collaborateurs (72, 73). Cette méthode est basée sur les réactions suivantes :

$$HOCH_2CH_2NH_2 + SO_4H_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_2 - CH_2 - NH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ O - SO_2 - O \end{matrix} + H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 - NH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ O - SO_2 - O \end{matrix} + 2HOK \rightarrow \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown\!NH\!\diagup \end{matrix} + SO_4K_2 + 2H_2O.$$

L'éthylène-imine est purifiée et séchée par distillation sur potasse puis sur sodium.

L'étude de l'action de l'éthylène-imine sur la cellulose a été conduite selon deux méthodes, l'une consistant à faire bouillir au reflux le réactif en présence de cellulose et l'autre à faire circuler l'éthylène-imine en phase gazeuse sur le matériau cellulosique, à l'aide de l'appareil suivant (fig. 5). Dans ce dernier cas, la chambre de réaction

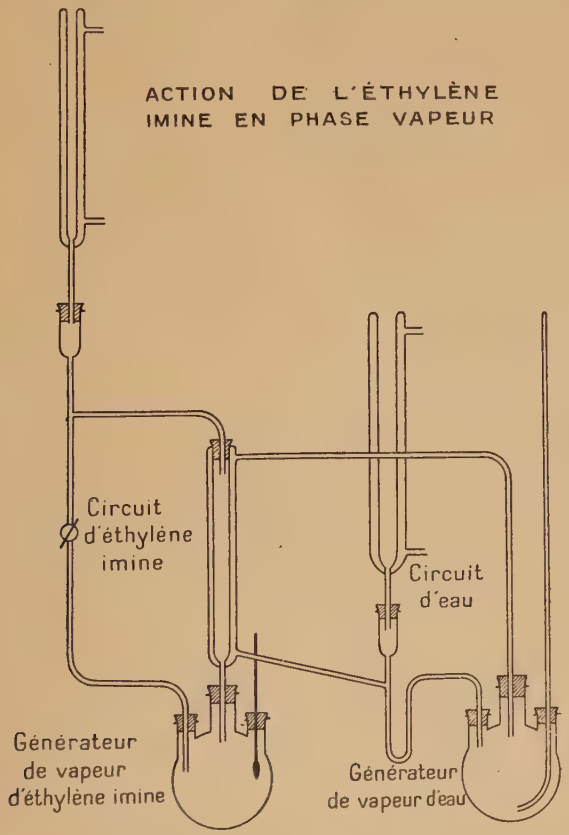


Fig. 5.

est portée à 100° environ en faisant circuler un courant de vapeur d'eau dans le manchon extérieur de façon à éviter la condensation de l'éthylène-imine sur la cellulose. Les quantités de ce réactif mises en jeu sont telles qu'il y en ait un large excès par rapport à la quantité de linters employée.

Les essais effectués dans ces conditions sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Agent de prétraitement	Conditions opératoires	Observations	Teneur en azote
Sol. soude à 30 o/o . .	Sol. d'éthylène imine à chaud.	Matériau inchangé.	Nulle
	En phase vapeur.	Matériau inchangé.	Nulle
Sans prétraitement . .	»	Matériau virant au jaune.	0,45 o/o
Sol de chlorure de zinc.	Sol. d'éthylène imine à chaud et en phase vapeur.	Précipité d'oxyde de zinc. Polymérisation très rapide. Matériau inchangé. Produit non lavable.	
Acide acétique . . .	En phase vapeur.	Température : 150°. Matériau noir.	
Acide chlorhydrique .	»	Température : 250°. Matériau noir.	
Milieu tampon			
*p*H 4 . . .	»	Matériau virant au jaune.	0,5 o/o env.
*p*H 5 . . .	»	» »	»
*p*H 6 . . .	»	» »	»
Gaz carbonique . . .	»	» »	1,09 o/o

La série d'essais n° 1 a été effectuée pour confirmer que l'éthylène-imine ne peut se combiner à la cellulose en présence d'un hydroxyde alcalin, bien que ces agents soient les plus efficaces pour prétraiter la cellulose. Ceci vient confirmer la théorie envisagée pour expliquer le mécanisme de l'action de l'oxyde d'éthylène sur l'alcali-cellulose. Si pour l'oxyde d'éthylène comme pour l'éthylène-imine il faut admettre que la rupture de leur cycle correspond d'une part à la faculté de se polymériser et de l'autre à celle de se combiner avec un autre groupement fonctionnel, il devient évident que l'oxyde d'éthylène se combinera à la cellulose en présence de soude tandis que l'éthylène-imine ne pourra le faire qu'en présence d'un agent de prétraitement à caractère acide. Les conditions pour que ces agents d'éthérification se combinent avec la cellulose sont donc que celle-ci soit prétraitée

par un agent gonflant et en même temps que cet agent soit un catalyseur de polymérisation du dérivé hétérocyclique employé.

Le problème est donc de trouver un agent de prétraitement à caractère acide de façon à créer les mêmes conditions *in situ* vis-à-vis de l'éthylène-imine que pour l'oxyde d'éthylène. Après avoir vérifié que sans le secours de ces agents (essais 2) l'éthylène-imine ne se combine pas avec la cellulose, l'emploi de divers milieux a été étudié. Les acides chlorhydrique et acétique, ainsi d'ailleurs que les solutions de chlorure de zinc, agissent trop vivement sur l'éthylène-imine, en libérant d'une part une quantité de chaleur capable de provoquer la carbonisation du matériau cellulosique et de l'autre en le polymérisant presque instantanément. Les milieux tampons de *p*H 4,5 et 6 ainsi que l'anhydride carbonique ne donnent aucun résultat appréciable parce que la cellulose n'est pas gonflée par ces agents bien qu'ils catalysent efficacement la polymérisation de l'éthylène-imine.

Cependant, il faut remarquer qu'analytiquement les groupes aminoéthyliques sont présents en faible quantité au sein de la masse cellulosique. Mais leur teneur ne dépend pas de la quantité d'éthylène-imine mise en jeu lors de la réaction si bien que l'on peut envisager une simple absorption d'éthylène-imine plus ou moins polymérisée. Le lavage des produits de la réaction est en effet difficile. Par exemple du linters de coton, traité comme dans l'exemple n° 2, lavé soigneusement à l'eau après essorages successifs, possède une teneur en azote de 2 o/o, chiffre concordant avec celui donné par l'I. G. Farbenindustrie. Cette teneur peut être abaissée à 0,45 o/o par lavage à l'eau au Soxhlet pendant 3 jours, si bien que le résidu azoté peut être considéré comme une impureté. De plus, dans un récent rapport Bios (74) sur les activités allemandes, émanant des services de contrôle de l'I. G. Farbenindustrie, il est indiqué qu'il n'a pas été possible de démontrer l'existence d'une combinaison avec l'éthylène-imine notamment par examen de clichés de diffraction de rayons X. Le phénomène est expliqué en envisageant une absorption préférentielle de l'éthylène-imine par la cellulose, qu'il est impossible de déplacer de ce support par de l'eau, seul solvant de l'éthylène-imine polymérisée.

Il faut donc conclure que l'éthylène-imine se comporte tout à fait différemment de l'oxyde d'éthylène vis-à-vis de la cellulose. Mais ceci doit être expliqué par le fait qu'il n'a pas été possible de trouver de conditions favorables pour que la réaction ait lieu.

IV. — Action de l'éthylène-imine sur un acétate de cellulose

Gardner (75) a indiqué que l'éthylène-imine peut réagir avec un acétate de cellulose partiellement estérifié de telle façon que les fonctions oxhydrile libres se combinent avec ce réactif pour donner

un acétate d'aminoéthylcellulose soluble dans l'acide acétique et le dioxane.

Un acétate de cellulose dont l'indice de saponification était de 465 (ce qui correspond statistiquement à un diacétate) a été traité dans les mêmes conditions que celles indiquées par Gardner, c'est-à-dire par de l'éthylène-imine en autoclave à 100° pendant 4 heures. A la fin de cette opération, le matériau cellulosique se présente sous forme d'une masse translucide, insoluble dans tous les solvants organiques usuels et notamment dans ceux de l'acétate (acétone par exemple). Une fois lavée et séchée, cette masse avait une teneur en azote de 2,85 o/o, tandis que l'indice de saponification était nul.

L'éthylène-imine est une base forte capable par exemple de déplacer l'hydroxyde de zinc des sels correspondants. Il n'est donc pas étonnant qu'un acétate de cellulose soumis à son action soit entièrement saponifié, tandis que la cellulose est régénérée. En effet, le seul solvant de la masse translucide est la liqueur de Schweizer.

Les mêmes essais effectués sur un acétate d'hydroxyéthylcellulose ont permis de récupérer un matériau cellulosique soluble dans l'eau tout comme l'hydroxyéthylcellulose originelle.

Ici encore et pour les mêmes raisons que celles qui furent citées plus haut, il est impossible de dire si la combinaison désirée s'est produite, mais il est certain que, de toute façon, le dérivé obtenu ne possède aucun groupe acétyle. Si l'éthylène-imine a réagi avec les fonctions oxhydrile libres, cette réaction n'a porté que sur la moitié environ de celles avec lesquelles elle aurait dû le faire d'après Gardner.

V. — Conclusion

Les faits rapportés dans ce chapitre donnent quelques précisions sur le mécanisme des réactions mises en jeu pour la préparation des hydroxyéthylcelluloses. Mais ils font apparaître en outre une des principales difficultés de la chimie de la cellulose et de la préparation de ses dérivés. Pour créer les conditions favorables à une réaction de substitution sur une chaîne cellulosique, il est nécessaire de tenir compte que la réaction doit s'effectuer au sein d'une phase solide. La réaction est conditionnée par l'accessibilité des chaînes cellulosiques par le réactif qui peut être provoquée par un gonflement ou un prétraitement convenable. Il est en outre souvent difficile de préciser si on a bien affaire à une combinaison chimique définie ou à un simple phénomène de rétention par absorption du réactif plus ou moins modifié dans le réseau cellulosique. Il convient donc avant d'affirmer les possibilités de réaction d'un corps avec la cellulose de s'assurer par un ensemble de critères de l'existence d'une combinaison définie.

En ce qui concerne les réactions étudiées dans le présent chapitre,

il ne semble pas que l'on soit en mesure d'affirmer l'existence d'une combinaison de l'éthylène-imine et de la cellulose du moins dans le cadre des conditions opératoires qui ont été mises en œuvre par les auteurs précédents et par nous-même.

VI

ÉTHERS MIXTES DE CELLULOSE

Les possibilités offertes par la combinaison des oxhydriles libres d'un éther cellulosique incomplètement substitué avec de l'oxyde d'éthylène sont innombrables. Les teneurs relatives des deux groupes substituants vont déterminer pour ces dérivés des propriétés physiques extrêmement variables. Par exemple, les caractères de solubilité vont dépendre de la nature des groupes déjà fixés et de la quantité relative des groupes hydroxyéthyliques.

La nomenclature de ces dérivés peut être facilitée en tenant compte des règles énoncées dans l'introduction. Pour des dérivés contenant par exemple à la fois des groupes méthyle et hydroxyéthyle, le nom sera éthers méthyliques et hydroxyéthyliques de cellulose. Si les groupes méthyle sont fixés seulement sur les fonctions oxhydrile des groupes hydroxyéthyle, ces éthers se nommeraient éthers méthoxyéthyliques de cellulose.

I. — Méthyl-hydroxyéthylcelluloses

La méthylcellulose utilisée est prétraitée comme s'il s'agissait de linters de coton en prenant toutefois la précaution d'opérer avec une solution sodique à 40 o/o d'hydroxyde de façon à ne pas dissoudre la méthylcellulose, mais seulement à la gonfler.

La préparation est effectuée à l'aide de l'oxyde d'éthylène exactement comme s'il s'agissait de l'obtention d'une hydroxyéthylcellulose à partir de la cellulose. Le lavage du produit final est réalisé comme pour la purification d'une hydroxyéthylcellulose. Cependant, il faut signaler que dès que les quantités d'oxyde d'éthylène mises en jeu sont importantes, le dérivé cellulosique n'est plus coagulable par de l'acétone même en présence d'acide.

Par exemple, une méthylcellulose, teneur en méthoxy 10 o/o, soluble seulement dans une solution sodique à 10 o/o, devient, après traitement à l'oxyde d'éthylène, tellement soluble dans l'eau, qu'elle ne permet plus à l'acétone de se dissoudre dans sa solution. Dans ce cas, le produit de la réaction ne peut être isolé du milieu aqueux et

ne peut être obtenu que sous forme d'une solution aqueuse neutre contenant une forte proportion de chlorure de sodium.

Cependant, à partir de la méthylcellulose à 10 o/o de méthoxy, des méthyl-hydroxyéthylcelluloses ont pu être préparées en utilisant de faibles quantités d'oxyde d'éthylène, mais leur qualité est très médiocre parce qu'elles sont difficiles à purifier. Notamment, l'évaluation des taux de substitution est sujette à caution.

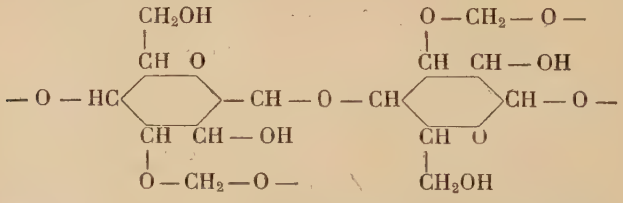
La principale caractéristique de ces dérivés est leur grande affinité pour l'eau qu'illustre le phénomène de démixion de l'acétone. Ils ont également un pouvoir émulsifiant très marqué.

II. — Essais de préparation des éthyl-hydroxyéthylcelluloses

Une série d'essais identiques, entreprise dans les mêmes conditions sur une éthylcellulose, soluble dans le mélange toluène-éthanol, mais insoluble dans la soude a donné des résultats négatifs pour la raison que les solutions alcalines de prétraitement ne pénètrent pas dans le dérivé cellulosique initial. Dans ces conditions, l'oxyde d'éthylène peut réagir avec les fonctions oxhydrile libres de l'éthylcellulose.

III. — Action de l'aldéhyde formique : éthers méthyléniques de l'hydroxyéthylcellulose

Les éthers méthyléniques de la cellulose sont moins sensibles à l'action de l'eau que les produits originels. Ils sont obtenus par exposition du matériau à des vapeurs d'aldéhyde formique en présence de catalyseurs acides et répondent à la formule statistique :



Ce traitement, connu sous le nom de sthénosage, a été appliqué aux fibres de viscose en vue de diminuer leur sensibilité à l'eau.

De même, les hydroxyéthylcelluloses imprégnées d'acide acétique, traitées par un mélange de vapeur d'aldéhyde formique et d'eau à 100° dans un appareil identique à celui de la figure 5 deviennent insolubles dans l'eau ainsi que dans tous les solvants organiques usuels.

Une hydroxyéthylcellulose ayant une teneur de 20,5 o/o en poids

de groupe hydroxyéthyle correspondant à un monoéther est soumise à l'action de l'aldéhyde formique pendant 5 heures. Elle est ensuite lavée soigneusement à l'eau, puis à l'alcool et enfin séchée à 70° pendant 12 heures. Cet éther méthylénique renfermant encore des oxhydriles libres est alors acétylé par l'anhydride acétique en présence de pyridine jusqu'à ce que son indice de saponification demeure constant. Cet indice, dont la valeur est 353, correspond à un nombre de fonctions oxhydrile libres dans l'éther méthylénique primitif de 1,96 par motif celloglucane, ce qui correspond à 0,52 groupes méthyléniques bivalents. Ce chiffre est celui qui est donné en général pour les éthers méthyléniques de la cellulose préparés dans les mêmes conditions.

On peut donc dire que vis-à-vis de l'aldéhyde formique, l'hydroxyéthylcellulose se comporte comme la cellulose initiale et donne des produits de même degré de substitution global.

VII

ÉTUDE DE QUELQUES ESTERS DES HYDROXYÉTHYLCELLULOSES

Les hydroxyéthylcelluloses ayant des fonctions oxhydrile dégagées de la chaîne cellulosique, on peut attendre de ces dérivés une réactivité plus grande que celle de la cellulose vis-à-vis des agents estérifiants. Or, si une telle conclusion a été souvent énoncée par différents auteurs, l'aptitude réactionnelle de la fonction oxhydrile portée par le groupement hydroxyéthyle substituant n'a jamais été étudiée systématiquement. L'étude des vitesses de réaction des hydroxyéthylcelluloses et de différents agents estérifiants va permettre de préciser ces conclusions.

I. — Acétates d'hydroxyéthylcellulose

La comparaison entre les vitesses de réaction d'une hydroxyéthylcellulose et de la cellulose pure réagissant dans des conditions identiques permet de différencier le comportement de ces matériaux vis-à-vis des acides organiques.

Le mode opératoire est le suivant : dans deux séries de huit tubes à essai sont placées des quantités égales (1 g.) d'une part d'une hydroxyéthylcellulose possédant 1,25 groupes hydroxyéthyls par motif monomère, d'autre part de cellulose pure. Dans chacun des tubes ont été ajoutés 10 cm³ d'acide acétique à 90 o/o. Dans ces conditions, sans l'apport d'aucun catalyseur et à la température ambiante, seule

l'hydroxyéthylcellulose est acétylée, tandis que la cellulose n'est pas attaquée.

La quantité d'acide fixé est mesurée tous les 7 jours. Dans tous les cas, les échantillons sont lavés d'abord à l'acétone puis au Soxhlet en présence d'éthanol pendant 1 heure et séchés 15 heures à 70°. L'indice de saponification est mesuré suivant la technique habituelle.

Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe (fig. 6) représentant la variation de l'indice de saponification de l'acétate d'hydroxyéthylcellulose en fonction du temps.

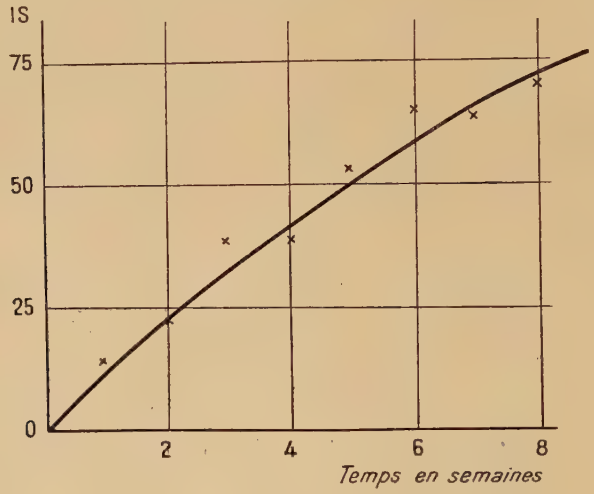


Fig. 6.

Cependant, cette méthode ne permet pas de préparer rapidement des acétates ayant une teneur en groupements acétyle suffisante pour être comparés aux acétates de cellulose. Pour obtenir des degrés d'acétylation plus élevés, il faut avoir recours à l'action de l'anhydride acétique comme dans le cas de la cellulose. Toutefois, l'addition d'un catalyseur d'estérification n'est pas nécessaire car en présence de chlorure de zinc ou d'acide sulfurique, l'action de l'anhydride acétique est extrêmement brutale. Le triacétate est obtenu au bout de 4 heures sans qu'il soit besoin d'ajouter de catalyseur en opérant à la température d'ébullition du réactif acétylant (anhydride acétique ou mélange anhydride acétique et acide acétique). Les acétates d'hydroxyéthylcellulose jouissent des mêmes propriétés physiques que les acétates de cellulose correspondants et notamment leurs caractères de solubilité sont identiques.

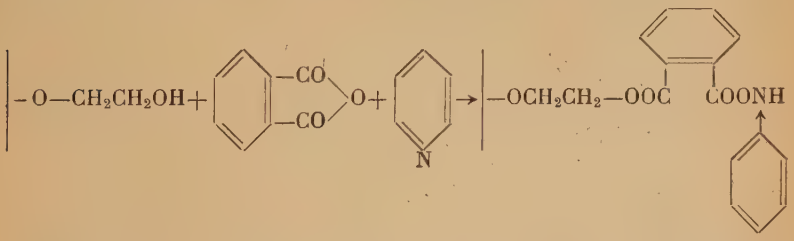
Toutes les observations qui viennent d'être exposées confirment les hypothèses relatives à la réactivité des fonctions oxhydrile des groupements hydroxyéthyle et permettent d'espérer obtenir toute une série de dérivés similaires à ceux préparés à partir de la cellulose, mais avec beaucoup plus de facilités.

II. — Phtalates acides d'hydroxyéthylcellulose

Les esters phtaliques de la cellulose étudiés par G. Champetier et F. Appell (76) ont permis, grâce à une estérification par un dialcool des fonctions acides demeurées libres sur l'ester cellulosique du diacide, d'obtenir des dérivés cellulosiques possédant un réseau macromoléculaire tridimensionnel.

Il était donc intéressant d'utiliser les possibilités réactives offertes par les hydroxyéthylcelluloses et l'amorce des chaînes latérales par les fonctions hydroxyéthyliques pour obtenir des liaisons pontales entre chaînes par la méthode proposée par ces auteurs.

La préparation d'un phtalate acide d'hydroxyéthylcellulose est identique à celle des phtalates acides de la cellulose. Elle consiste à faire agir sur le matériau cellulosique de l'anhydride phtalique en présence de pyridine et peut être représentée de la façon suivante :



L'anhydride phtalique en léger excès par rapport aux quantités stœchiométriques est dissous dans la pyridine et versé dans un ballon muni d'un dispositif d'agitation et d'un réfrigérant à reflux renfermant l'hydroxyéthylcellulose. Le mélange réactionnel est chauffé pendant 3 heures à la température d'ébullition de la pyridine (115°). Cependant, en une demi-heure la masse est déjà entièrement dissoute en formant un collodion visqueux. Exemple :

Hydroxyéthylcellulose . . .	35 g.
Teneur	22,1 o/o
Anhydride phtalique	70 g. (65, 5)
Pyridine.	500 cm³

Le collodion obtenu est versé dans un bécher et traité différemment suivant le produit final désiré. Si l'obtention du phtalate double

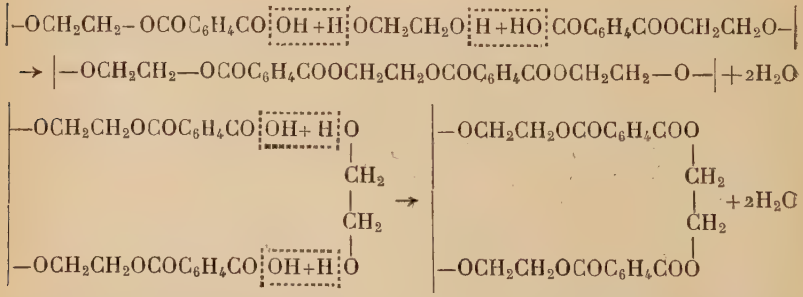
d'hydroxyéthylcellulose et de pyridinium est nécessaire, il suffit de précipiter et laver le produit de la réaction par un non-solvant comme l'acétone ou l'éthanol. Mais au cours du séchage, le produit perd peu à peu la pyridine combinée. Au contraire, si le but de la préparation est le phtalate acide d'hydroxyéthylcellulose, il suffit de déplacer le sel de pyridinium par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Le précipité est lavé à l'eau, puis à l'éthanol pour enlever l'excès d'acide phtalique et enfin séché à 70° pendant 12 heures.

Les phtalates acides d'hydroxyéthylcelluloses sont des poudres blanches. Ils sont solubles sous forme d'esters acides libres dans l'acétone, la méthyléthylcétone, le glycol à chaud, à condition qu'ils ne contiennent aucune trace de pyridine. Sous forme de sels de pyridinium ou de sels alcalins, ils sont insolubles dans ces solvants, mais solubles dans l'eau.

La détermination de l'indice de saponification et de l'indice d'acide permet de conclure que la méthode de préparation employée donne un dérivé voisin du triphtalate acide, c'est-à-dire renfermant un peu moins de trois groupes phtalyle par motif monomère. Par exemple, l'ester dont les conditions de préparation ont été données dans l'exemple précédent a un indice de saponification de 495 et un indice d'acide de 250, ce qui correspond à une teneur de 280 groupes phtalyle par motif.

Au point de vue chimique, ces esters sont peu stables et leur hydrolyse est très rapide. En quelques minutes d'ébullition dans l'eau, l'acide phtalique précipite (F : 196°) tandis que l'hydroxyéthylcellulose se dissous.

Les phtalates acides d'hydroxyéthylcellulose se combinent en présence d'acide sulfurique comme catalyseur et par chauffage prolongé avec des dialcools comme le glycol suivant les deux schémas possibles :



Mais il est évident qu'une telle représentation est purement schématique et les estérifications par les polyalcools peuvent intéresser bien d'autres fonctions carboxyle portées par les chaînes.

Le phtalate acide d'hydroxyéthylcellulose est chauffé dans un ballon avec un excès de glycol, en présence d'une trace d'acide sulfurique pendant 8 heures. L'opération a lieu sous vide de façon à éliminer l'eau, tandis qu'un réfrigérant à air assure le reflux du glycol. Il se dépose sur les parois du ballon une couche d'un produit translucide très dur, qui une fois détaché du verre est lavé très soigneusement à l'eau et séché dans les conditions habituelles.

Le phtalate double de glycol et d'hydroxyéthylcellulose est insoluble dans tous les solvants usuels, ce qui peut être considéré comme un indice de la formation d'un réseau tridimensionnel par analogie avec les résines glycérophtaliques et apparentées. Toutefois, l'indice de saponification du produit, obtenu à partir de l'ester cité plus haut, qui a une valeur de 445, correspond à un taux moyen de 2,3 groupes glycol par motif monomère cellulosique. Or, un triphtalate d'hydroxyéthylcellulose complètement estérifié par le glycol sans qu'il demeure de fonction alcoolique du glycol libre correspondrait à 1,5 groupes glycol par motif monomère et un triphtalate d'hydroxyéthylcellulose complètement estérifié par une seule fonction alcoolique du glycol, l'autre restant libre, correspondrait à trois groupes glycol par motif monomère. On doit conclure de la valeur trouvée pour l'indice de saponification qu'une partie seulement du glycol réagit par ces deux fonctions alcooliques avec les fonctions acides libres en formant éventuellement des liaisons pontales entre chaînes tandis qu'une autre partie du glycol réagit par une seule fonction alcool.

Comme au cours de la préparation de cet ester mixte il peut se produire une hydrolyse partielle du phtalate acide d'hydroxyéthylcellulose et qu'il n'est pas prouvé que la réaction d'estérification soit totale, il n'est pas possible de déduire des valeurs des indices de saponification le nombre de liaisons pontales. De plus, il est bien évident que le glycol peut également réagir par ses deux fonctions alcool sur deux fonctions acide portées par une même chaîne cellulosique.

Il convient de remarquer que l'on aurait pu penser obtenir des liaisons pontales entre chaînes cellulosiques en partant d'une hydroxyéthylcellulose que l'on aurait faiblement estérifiée par de l'anhydride phtalique de manière à laisser aux fonctions carboxyle libres la possibilité de réagir sur les fonctions oxhydrile portées par les groupes hydroxyéthyle d'une chaîne voisine suivant le schéma :

$$\left|-\mathrm{OCH_2CH_2OCOC_6H_4CO}\overset{\cdots\cdots}{\underset{\cdots\cdots}{\mathrm{OH}}}\right. + \left.\overset{\cdots\cdots}{\underset{\cdots\cdots}{\mathrm{H}}}-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2CH_2}-\mathrm{O}-\right|$$

En fait, il n'a pas été possible d'obtenir cette réaction tout comme l'anhydride phtalique ne donne pas de liaisons pontales entre les oxhydriles de deux chaînes voisines de la cellulose.

Néanmoins, ce type de réaction étudié ci-dessus peut conduire à

toute une gamme de produits dont les propriétés seront déterminées par les teneurs respectives en groupes phtalyle et glycol. Par exemple, les produits ayant une teneur faible en groupes glycol pourront fournir des matériaux filmogènes étant encore solubles dans des solvants organiques.

III. — Esters paratoluènesulfoniques des hydroxyéthylcelluloses

Pour des essais qui seront envisagés par la suite, il était intéressant de préparer des paratoluènesulfonates d'hydroxyéthylcellulose. De nombreuses préparations ont été proposées pour les esters dans le cas de la cellulose elle-même. Elles peuvent se classer comme suit :

1° Action du paratoluènesulfochlorure sur la cellulose en présence de solvants inertes (77 à 82).

2° Action du paratoluènesulfochlorure sur la cellulose en présence de pyridine (83 à 88).

Une série d'essais a été effectuée en se plaçant dans les conditions opératoires indiquées dans la littérature pour la cellulose (voir tableau), mais en mettant en œuvre un éther possédant 1,05 groupes hydroxyéthyle par motif celloglucane. L'indice de saponification permet de comparer les méthodes employées.

Méthode employée	Aspect du produit obtenu	Indice de saponification
Acétone à température ambiante	Blanc identique au produit initial	35
Acétone au reflux	Blanc pulvérulent dégradé	46
Acétone + pyridine au reflux	Gris sale dégradé	70
Benzène + pyridine au reflux	Sale très dégradé	77
Pyridine au reflux	Masse noire visqueuse Produit très dégradé	
Pyridine à température ambiante. 3 jours	Collodion visqueux et clair Esters précipités par l'eau : blanc pulvérulent	157

La préparation la plus efficace correspond à l'emploi de la pyridine à la température ordinaire en prolongeant l'action durant 3 jours.

La vitesse de réaction du paratoluènesulfochlorure a été déterminée en utilisant un éther contenant 0,72 groupes hydroxyéthyle par motif monomère. A cet effet, 60 g. de paratoluènesulfochlorure, préalablement dissous dans 500 cm^3 de pyridine ont été mis en contact avec 10 g. de l'éther hydroxyéthylique.

Des prises d'essais sont retirées d'heure en heure du mélange réactionnel. Elles sont lavées et séchées dans des conditions rigoureusement identiques et l'indice de saponification déterminé.

Les résultats sont reportés sur la courbe figure n° 7.

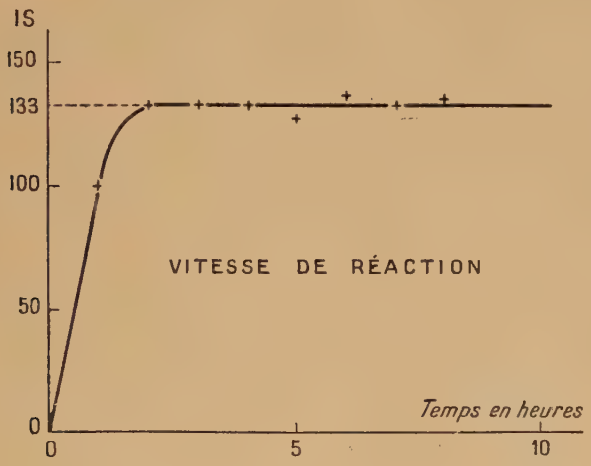


Fig. 7.

Cependant, la réaction n'est pas terminée et si la même opération de dosage est répétée de jour en jour sur le même mélange, les valeurs suivantes sont trouvées :

Temps en jours	Indice de saponification
1	142,5
2	150
5	186

Cette courbe met en évidence un palier apparent de réaction au bout de 2 heures. Toutefois, si l'on prolonge la réaction pendant plusieurs jours, on constate ainsi qu'il ressort de la figure 8 que celle-ci se poursuit beaucoup plus lentement et que l'indice de saponification continue de croître. Il apparaît donc que la réaction du paratoluènesulfochlorure sur l'hydroxyéthylcellulose procède en deux stades, l'un très rapide et l'autre plus lent.

L'indice de saponification obtenu à la fin du premier stade a pour

valeur 133 et correspond à un ester paratoluènesulfonique ayant 0,70 groupes substituants par motif monomère. Il est remarquable de constater que ce chiffre correspond très sensiblement au degré de substitution (0,72) de l'éther hydroxyéthylique utilisé. Nous sommes donc amené à conclure que le paratoluènesulfochlorure réagit en premier lieu et très rapidement sur les fonctions oxhydrile des groupes hydroxyéthyle, ce qui confirme la grande réactivité envisagée précédemment pour cette fonction.

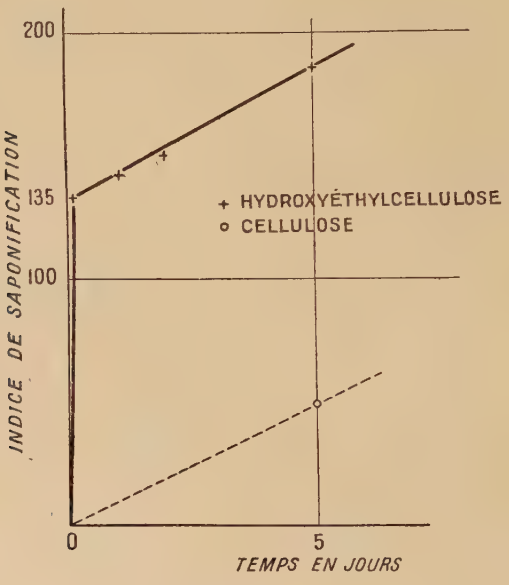


Fig. 8.

Le second stade réactionnel doit être relatif à l'estérification par du paratoluènesulfochlorure des fonctions oxhydrile primitives de la cellulose qui n'ont pas été engagées dans la fixation des groupes hydroxyéthyle. D'ailleurs, un échantillon de cellulose native traité dans les conditions indiquées précédemment par du paratoluènesulfochlorure pendant 5 jours ne fixe que 0,3 groupes substituants par motif monomère (fig. 8).

A la suite de ces considérations, le mode de préparation suivant a été adopté :

L'hydroxyéthylcellulose est placée dans un récipient à large ouverture, muni d'un agitateur mécanique, dans lequel on fait réagir sur l'hydroxyéthylcellulose une solution à environ 10 o/o de paratoluène-

sulfochlorure dans de la pyridine en quantité légèrement supérieure à celle requise pour obtenir théoriquement le triester. Dès que la substance cellulosique commence à se dissoudre dans la pyridine, la masse réactionnelle est brassée pendant plusieurs heures à la température ambiante puis abandonnée à elle-même pendant des temps variables suivant le degré de substitution désiré. Comme il a été vu, 5 heures suffisent pour estérifier des fonctions alcooliques primaires de l'hydroxyéthylcellulose, alors qu'il faut plusieurs semaines pour obtenir un degré de substitution plus élevé. Au bout du temps requis, la masse réactionnelle est mélangée petit à petit avec de l'eau jusqu'à ce que tout le dérivé cellulosique soit précipité. Le paratoluènesulfochlorure non combiné reste en solution sous forme de sel de pyridinium. Le produit est essoré, lavé à l'eau et à l'éthanol et enfin séché pendant 12 heures à 70°.

Les paratoluènesulfonates d'hydroxyéthylcellulose sont solubles seulement dans la pyridine. Ils se présentent sous la forme habituelle des dérivés cellulosiques précipités et peuvent être réduits en fine poudre blanche.

Ces esters paratoluènesulfoniques ont des propriétés chimiques qui les différencient nettement des esters organiques habituels. Elles seront étudiées au chapitre suivant.

Il convient d'insister sur le rôle indispensable joué par la pyridine au cours des réactions d'estérification de l'hydroxyéthylcellulose comme cela était le cas pour la cellulose elle-même. Malgré la réactivité des fonctions oxhydrile primaires de l'hydroxyéthylcellulose, des taux d'estérification importants ne peuvent être obtenus qu'en milieu pyridinique.

VIII

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES PARATOLUÈNESULFONATES D'HYDROXYÉTHYLCELLULOSE

En se reportant aux résultats obtenus précédemment, on peut noter que le comportement chimique des hydroxyéthylcelluloses est tout à fait comparable à celui de la cellulose. Mais toutefois, les fonctions oxhydrile primaires dégagées du squelette cellulosique présentent une réactivité chimique plus grande que celle des fonctions oxhydrile cellulosiques habituelles. Cependant, malgré cette réactivité, les hydroxyéthylcelluloses ne donnent lieu qu'au même type de réaction que la cellulose elle-même. Notamment, il n'a pas été possible de préparer sans importante dégradation les dérivés halogénés

des hydroxyéthylcelluloses, ce qui aurait permis un développement intéressant de la chimie de ces dérivés.

Toutefois, il faut remarquer que les esters sulfoniques et plus particulièrement les esters arylsulfoniques présentent des caractères chimiques analogues à ceux des dérivés halogénés, ce qui les fait désigner sous le nom de « pseudo-halogénures ». Lea a signalé dès 1861 (89, 90) que les esters arylsulfoniques sont généralement décomposés par une solution aqueuse d'ammoniaque en formant un arylsulfonate d'ammonium et une amine comme le ferait un dérivé halogéné ; alors que dans les mêmes circonstances, un ester organique se scinde en sel ammoniacal et en alcool :

$$C_nH_{2n+1}OSO_2Ar + 2NH_4OH \rightarrow C_nH_{2n+1}NH_2 + ArSO_3NH_4 + 2H_2O$$
$$C_nH_{2n+1}Cl + 2NH_4OH \rightarrow C_nH_{2n+1}NH_2 + ClNH_4 + 2H_2O$$
$$C_nH_{2n+1}OCOAr + NH_4OH \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + ArCO_2NH_4.$$

On peut donc espérer obtenir à partir des paratoluènesulfonates cellulosiques des dérivés d'un caractère nouveau. Des tentatives ont déjà été faites dans cette voie avec la cellulose, mais comme les éthers hydroxyéthyliques ont une réactivité supérieure et fournissent en conséquence des paratoluènesulfonates de degré de substitution plus élevé que les dérivés correspondants cellulosiques, il est possible d'en attendre des dérivés résultant du remplacement des groupes paratoluènesulfoniques avec un degré de substitution plus élevé.

I. — Action des solutions alcalines sur les esters paratoluènesulfoniques des hydroxyéthylcelluloses

Karrer et ses collaborateurs (92 à 97) ont obtenu au cours de leurs travaux sur les paratoluènesulfonates de cellulose par action de l'ammoniac et des amines des aminocelluloses de faible teneur en azote, mais possédant des propriétés tinctoriales intéressantes. Les teneurs en azote des produits obtenus par ces auteurs étaient de l'ordre de 0,8 o/o, soit 0,086 groupes amine par motif celloglucane. La réaction était effectuée en traitant par une solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque en autoclave à 100° pendant un temps assez court un ester paratoluènesulfonique ayant une teneur en soufre de 1,8 à 1,9 o/o, soit 0,10 groupes substituants par motif celloglucane. Le rendement de l'opération était donc de l'ordre de 86 o/o par rapport aux groupes paratoluènesulfoniques.

Comme les degrés de substitution des paratoluènesulfonates d'hydroxyéthylcellulose correspondent à 1,4 groupes paratoluènesulfonique par motif monomère, les teneurs en azote obtenues en traitant de tels esters par de l'ammoniaque dans les conditions décrites par

Karrer devraient être de l'ordre de 8 o/o, ce qui correspondrait à 1,2 groupes amine par motif monomère.

Or, en répétant les expériences de Karrer le plus fidèlement possible, la teneur maxima en azote des dérivés obtenus à partir d'un tel ester paratoluènesulfonique d'hydroxyéthylcellulose ne dépasse jamais 1,2 o/o, soit 0,17 groupes amine par motif. Le gain en fonctions amine fixées est donc faible et ne répond pas à ce que nous pouvions attendre.

Les produits obtenus au cours de cette expérience se présentent sous forme de fibrilles noires, insolubles dans tous les solvants organiques, dans les solutions aqueuses alcalines et dans le Triton B (hydroxyde de benzyltriméthylammonium).

Or, même avec un taux d'azote de 1,2 o/o, on devrait s'attendre à ce que les dérivés aminés des hydroxyéthylcelluloses soient solubles dans les solutions aqueuses de soude comme le dérivé hydroxyéthylique initial. Ce comportement paraît assez difficilement explicable. Remarquons toutefois que d'une façon générale, les solutions alcalines décomposent les esters d'hydroxyéthylcellulose en régénérant l'hydroxyéthylcellulose qui se dissout dans le milieu réactionnel. Par contre, ces mêmes solutions alcalines décomposent les esters sulfoniques correspondants en un dérivé cellulosique insoluble et en sels d'acide paratoluènesulfonique faciles à mettre en évidence.

Gardner et Purves (98) ont étudié ce phénomène sur un ester mixte paratoluènesulfonique et acétique de la cellulose et ont démontré que la saponification de cet ester par une solution alcaline s'accompagnait d'une déshydratation de la cellulose avec formation de structures dites « anhydro ». Les groupes paratoluènesulfoniques fixés sur les fonctions alcooliques primaires de la cellulose donnent, d'après ces auteurs, des cycles 3.6 « anhydro » (schéma 1), tandis que les groupes paratoluènesulfoniques fixés sur des fonctions alcooliques secondaires donnent transitoirement, après inversion de Walden, un cycle 2.3 époxyéthylénique (schéma 2). Ce cycle se rompt ensuite pour donner après de nouvelles inversions soit des unités glucose, soit des unités altrose. En même temps, il se forme un certain nombre de liaisons entre chaînes que leur comportement vis-à-vis des hydracides permet de différencier des liaisons holosidiques et de classer dans celles du type éther ordinaire.

A la suite des travaux de Karrer, Sakurada (99, 100) préconise d'employer une solution alcoolique d'ammoniaque pour améliorer le rendement de la préparation. Or, les solutions alcooliques d'hydroxydes alcalins et d'ammoniaque agissent sur les paratoluènesulfonates d'hydroxyéthylcellulose de la même façon que les solutions aqueuses et dans le cas de solutions ammoniacales, le rendement en azote fixé n'est pas augmenté.

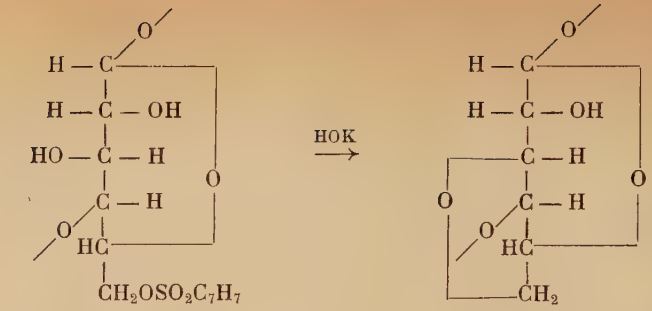


Fig. 1.

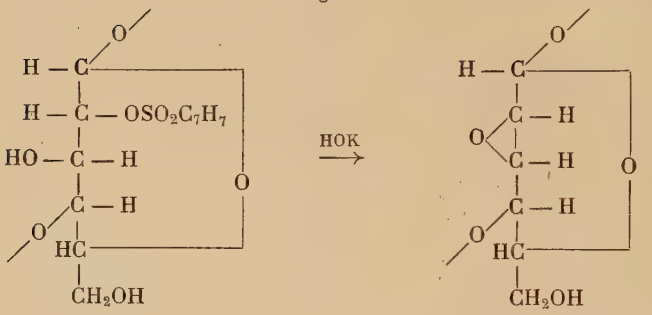


Fig. 2.

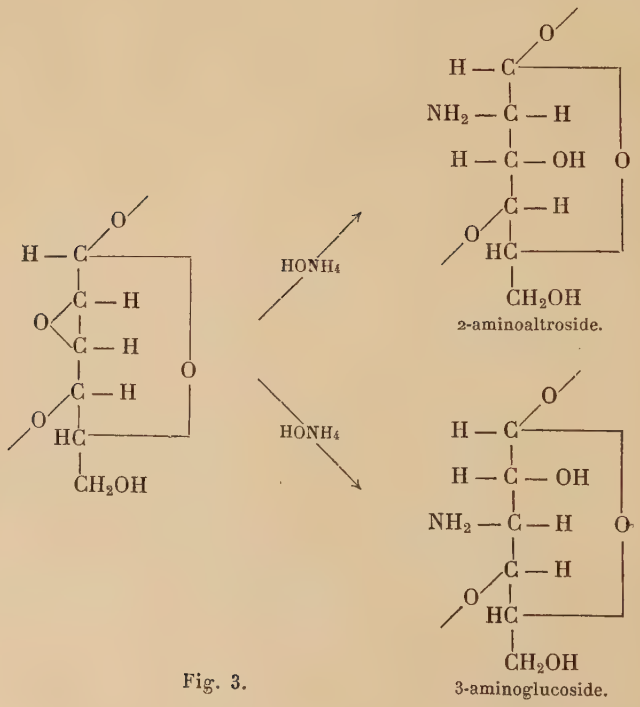


Fig. 3.

De plus, Isbell (101) a signalé que seuls les groupes paratoluènesulfoniques fixés sur des fonctions alcooliques secondaires, dans le cas d'un ester cellulosique, pouvaient, par l'intermédiaire de la formation d'un cycle époxyéthylénique être substitués par une fonction amine (schéma 3). Dès lors, il devient évident que le taux d'azote obtenu en traitant les esters paratoluènesulfoniques d'hydroxyéthylcellulose par une solution ammoniacale est parfaitement normal puisqu'il a été démontré que les groupes paratoluènesulfoniques de ces esters sont fixés principalement sur les fonctions oxhydrile primaires des groupes hydroxyéthyliques. De ce fait, par action d'une solution alcaline, il doit se créer des cycles « anhydro » et des liaisons pontales qui déterminent l'insolubilité du produit comme l'ont constaté Gardner et Purves.

Pour confirmer les observations faites au cours du traitement des esters paratoluènesulfoniques d'hydroxyéthylcellulose par les solutions alcalines, certains échantillons de ces esters ont été traités par une solution aqueuse normale de potasse au reflux pendant 3 heures ou par une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque en autoclave à 100° pendant le temps nécessaire à la saponification totale des groupes éther paratoluènesulfonique de façon à obtenir les « anhydro » éthylcelluloses correspondantes. Ces derniers dérivés ont été ensuite acétylés par de l'anhydride acétique en présence de pyridine jusqu'à ce que leur indice de saponification soit constant. La mesure de l'indice maximum observé permet de calculer le nombre de fonctions oxhydrile touchées par le phénomène d'éthérification interne. Les résultats les plus significatifs sont résumés dans le tableau suivant :

I	II	III	IV	V
1. Potasse.	1,0	1,37	230	1,98
2 Potasse.	0,82	0,85	261	1,72
3. Ammoniaque.	1,0	1,37	231	1,97

I. Agents employés pour la saponification.
II. Nombre de groupes hydroxyéthyles par motif.
III. Nombre de groupes paratoluènesulfoniques par motif.
IV. Indice de saponification de l'acétate d'« anhydro » éthylcellulose.
V. Nombre de fonctions oxhydrile non acétylées et cyclisées.
Taux d'azote de l'échantillon 3 : 1,20 o/o.

Ces résultats confirment qu'un certain nombre de fonctions oxhydrile a été transformé et éthérifié par l'opération de saponification puisqu'elles ne peuvent plus être acétylées, fait qui est en accord avec la théorie de Gardner et Purves. Comme la réaction de déshydrata-

tion est prépondérante (exemple 2), il faut bien conclure que la méthode de Karrer n'est pas valable lorsqu'il est nécessaire d'obtenir des dérivés aminés cellulosiques à fortes teneurs en azote.

D'autre part, en examinant l'exemple 1, il faut remarquer que le nombre de fonctions oxhydrile disparues est double de celui des fonctions oxhydrile primaires portées initialement par des groupements hydroxyéthyle bien que le nombre des groupes paratoluènesulfoniques soit supérieur à celui de ces groupes hydroxyéthyle primitifs. Comme seules les fonctions oxhydrile primaires peuvent donner lieu au phénomène d'anhydrisation avec des fonctions alcooliques secondaires, le nombre total des fonctions alcooliques primaires doit être égal à la moitié du nombre des fonctions alcooliques qui ont disparu, soit ici, voisin de l'unité alors que le total des fonctions oxhydrile est toujours de trois par motif monomère. Ce fait ne peut s'expliquer qu'en admettant que dans le cas envisagé d'un monoéther hydroxyéthylique les groupes hydroxyéthyle sont fixés de préférence sur les fonctions alcooliques primaires de la cellulose initiale. Ceci revient à dire que, dans le cas présent, sur les 1,37 fonctions oxhydrile estérifiées par motif monomère, il y en a une qui, parce qu'elle est primaire, donne lieu à une éthérification interne avec une autre fonction. Les 0,37 autres ne subissent aucune modification parce qu'elles sont secondaires. Un résultat identique est obtenu quand on remplace la potasse par l'ammoniac (exemple 3).

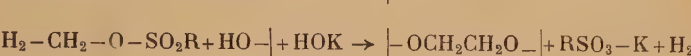
En se reportant au taux d'azote de 1,20 o/o de l'échantillon 3, il est facile de conclure que 0,17 fonctions oxhydrile sont à coup sûr secondaires puisque d'après Isbell seul ce type de fonctions peut être aminé par l'intermédiaire de leur ester paratoluènesulfonique. Donc les 1,19 autres qui n'ont pas donné de dérivé aminé sont forcément primaires, fait qui ne peut s'expliquer, comme dans le raisonnement précédent, que si les groupes hydroxyéthyle du monoéther employé sont fixés principalement sur les fonctions alcooliques primaires de la cellulose. Entre ces deux méthodes qui permettent de déterminer la place préférentielle des groupes hydroxyéthyle fixés sur des motifs celloglucanes ne subsiste d'indétermination que pour 0,19 fonctions oxhydrile, ce qui correspond à 0,19 groupements hydroxyéthyle.

En résumé, si 100 molécules d'oxyde d'éthylène se combinent avec 100 fonctions oxhydrile de la cellulose, 81 le feront avec des fonctions primaires, le reste n'ayant pas de place déterminée. Le caractère topochimique et satistique de cette réaction n'est donc pas rigoureux.

Ces remarques sont en accord avec le fait que les hydroxyéthylcelluloses de degré de substitution du monoéther se préparent plus facilement que les dérivés supérieurs. Il est probable en effet que les fonctions oxhydrile primaires de la cellulose sont plus réactives que les autres. L'oxyde d'éthylène semble donc réagir assez vite avec ces fonctions primaires puis plus lentement avec les fonctions secon-

daires. Ceci explique en outre que les dérivés de haute teneur sont toujours très dégradés puisque le temps de réaction nécessaire pour les obtenir est plus grand.

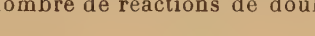
Il n'est pas possible de déduire de ces faits la structure la plus probable des « anhydro » éthylcelluloses car les combinaisons possibles sont trop variées, mais le phénomène d'éthérification interne peut être schématisé par l'un ou l'autre des schémas suivants :



ce qui reviendrait finalement et indirectement à obtenir des éthers cellulosiques du glycol issus de la réaction de deux fonctions alcooliques de ce diol.

II. — Réactions de double décomposition

Les esters alcoyl- et arylsulfoniques de la cellulose ont la propriété de donner un certain nombre de réactions de double décomposition avec un sel alcalin :



Ce genre de réaction a été utilisé par Bernouilli et Stauffer (84) et par Oldham et Rutheford (85) pour étudier certains dérivés du glucose et par Cramer et Purves (83) pour déterminer les caractéristiques de la saponification d'un acétate de cellulose. Ces auteurs ont démontré qu'une telle réaction de double décomposition avec l'ester paratoluènesulfonique ne peut avoir lieu qu'avec les groupes acide fixés sur des fonctions oxhydrile primaires.

D'une façon générale, le mode de préparation préconisé par les auteurs précités consiste à traiter l'ester paratoluènesulfonique par le sel alcalin, en présence d'acétone ou mieux de cétones supérieures, pendant 5 ou 6 heures au reflux. Mais la plupart des composés qu'ils ont ainsi traités étaient solubles dans le milieu réactionnel alors que les paratoluènesulfonates d'hydroxyéthylcellulose ne le sont pas. Il y a donc là une première difficulté pour la mise en œuvre de cette réaction dans le cas qui nous intéresse. Néanmoins, cette méthode nous a permis d'obtenir des iodoéthyl-, thioéthyl, thiocyanoéthylcelluloses et à partir des iodoéthylcelluloses des aminoéthylcelluloses.

a) *Iodoéthylcellulose.* — Un échantillon de paratoluènesulfonate d'hydroxyéthylcellulose traité par de l'iodure de sodium en présence d'acétone pure pendant 24 heures au reflux donne de l'iodoéthylcellulose et du paratoluènesulfonate de sodium facilement isolable :

$$|\!-\mathrm{OCH_2CH_2OSO_2C_7H_7} + \mathrm{INa} \rightarrow |\!-\mathrm{OCH_2CH_2I} + \mathrm{C_7H_7SO_3Na}.$$

Si l'échantillon de départ est un ester paratoluènesulfonique d'une hydroxyéthylcellulose renfermant un groupe substituant par groupe monomère, c'est-à-dire un dérivé substitué presque exclusivement sur la fonction alcoolique primaire de la cellulose initiale, les dosages effectués sur le dérivé iodé, après lavage et séchage, indiquent une teneur en iode de 21,8 o/o, ce qui correspond à 0,5 groupes iodés par motif.

Cette iodoéthylcellulose qui ne retient plus que des traces de groupes paratoluènesulfoniques est insoluble dans tous les solvants organiques usuels y compris les solvants halogénés qui ne font que la gonfler. Il est probable qu'en même temps qu'a lieu la réaction de substitution par l'iode, il se crée comme précédemment un certain nombre de liaisons pontales et de cycles « anhydro » qui provoquent l'insolubilité du produit caractéristique d'un réseau tridimensionnel.

b) *Aminoéthylcelluloses.* — Il est alors facile de remplacer quantitativement les atomes d'iode par des fonctions amine. En opérant avec une solution concentrée d'ammoniaque en autoclave à 100° le dérivé iodé décrit précédemment se transforme en dérivé aminé qui après lavage très poussé possède une teneur en azote de 3,55 o/o correspondant à 0,5 groupes aminés par motif monomère. C'est un produit brun, très dégradé, insoluble comme le dérivé iodé et vraisemblablement pour les mêmes raisons dans tous les solvants usuels.

c) *Thioéthylcelluloses.* — Le sulfure neutre de sodium réagit dans les mêmes conditions avec le paratoluènesulfonate d'hydroxyéthylcellulose pour donner des thioéthylcelluloses sodées :

$$|\!-\mathrm{OCH_2CH_2OSO_2C_7H_7} + \mathrm{SNa_2} \rightarrow |\!-\mathrm{OCH_2CH_2SNa} + \mathrm{C_7H_7SO_3Na}.$$

Le dérivé sodé traité par de l'acide chlorhydrique est décomposé en libérant la thioéthylcellulose.

$$|\!-\mathrm{OCH_2CH_2SNa} + \mathrm{ClH} \rightarrow |\!-\mathrm{OCH_2CH_2SH} + \mathrm{ClNa}.$$

Les thioéthylcelluloses ainsi obtenues se présentent sous forme de produits fibreux de couleur rouge, tandis que leurs dérivés sodés sont noirs.

En partant du monoester qui a été utilisé pour la préparation du

dérivé sodé, la thioéthylcellulose obtenue possède un indice de saponification de 133 et un indice d'acide de 126, ce qui indique que 0,51 fonctions thiol sont présentes par motif monomère.

Ces produits sont également insolubles dans tous les solvants usuels vraisemblablement par suite d'anhydrisation donnant comme auparavant des liaisons pontales entre chaînes cellulosiques.

d) *Thiocyanate d'hydroxyéthylcellulose.* — Carson et Mac Lay (102) ont signalé que les esters paratoluènesulfoniques de polysaccharide sont décomposés par le thiocyanate de sodium à 110° en présence d'acétonylacétone pour donner un thiocyanate de polysaccharide et du paratoluènesulfonate de sodium.

Par la même méthode que précédemment il nous a été possible d'obtenir des thiocyanates d'hydroxyéthylcellulose sous forme de produits jaunes et fibreux :

$$\text{|}-OCH_2CH_2OSO_3C_7H_7 + N \equiv C - SNa \rightarrow \text{|}-OCH_2CH_2S-C \equiv N + C_7H_7SO_3Na.$$

Les rendements de l'opération sont meilleurs que précédemment puisque les dosages de soufre et d'azote indiquent que 0,76 groupes thiocyaniques ont été fixés par motif monomère sur le produit de départ identique à celui qui a été employé pour les autres dérivés décrits précédemment. Cependant, le caractère d'insolubilité persiste encore.

e) *Conclusion.* — Les dérivés obtenus par action des sels alcalins sur les paratoluènesulfonates d'hydroxyéthylcellulose sont des produits à structure complexe contenant à la fois des groupes substituants des cycles et des ponts « anhydro » ainsi que le laisse supposer leur insolubilité.

Il faut cependant remarquer que les conditions opératoires adoptées dans ce travail ne sont pas les plus favorables, d'une part à cause de l'insolubilité des réactifs dans l'acétone et, d'autre part, parce que les traces d'eau qui peuvent subsister dans le mélange réactionnel amorcent les réactions d'éthérification interne. Il est possible qu'en opérant avec des cétones à point d'ébullition élevé, il soit permis d'éliminer toute l'eau et de diminuer les réactions d'éthérification interne.

La méthode que nous avons appliquée aux esters paratoluènesulfonates d'hydroxyéthylcellulose ne s'en révèle pas moins fructueuse puisqu'elle permet d'obtenir toute une gamme de dérivés que l'échec des préparations des halogénoéthylcelluloses avait jusqu'ici empêché de préparer.

IX

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

L'objet de ce travail a été d'étudier les conditions de préparation et les réactions des éthers hydroxyéthyliques de la cellulose. Nous avons pu montrer que la méthode qui consiste à faire réagir l'oxyde d'éthylène sur l'alcali-cellulose est de beaucoup la meilleure comme il ressort d'ailleurs des techniques industrielles utilisées pour la préparation de ces dérivés cellulosiques.

1° Les hydroxyéthylcelluloses sont douées des mêmes propriétés chimiques que la cellulose. Toutefois, elles offrent une réactivité chimique plus grande due à l'oxhydrile porté par le groupe substituant qui se trouve dégagé du squelette cellulosique.

2° La comparaison des vitesses d'estérification des hydroxyéthylcelluloses et de la cellulose a permis de distinguer les réactions des oxhydriles des groupes hydroxyéthyle de celles des oxhydriles cellulosiques proprement dits. La grande réactivité des oxhydriles primaires des groupes substituants a donné la possibilité de préparer des dérivés des hydroxyéthylcelluloses soit avec un rendement meilleur que pour les dérivés correspondants de la cellulose, soit avec plus de facilité.

3° En examinant diverses réactions comme celles des agents d'éthérification aminés ainsi que le comportement de l'éthylène-imine vis-à-vis de la cellulose, il a été possible de préciser le mode d'action de ce type de réactif et notamment dans le dernier cas de conclure à l'inexistence de la formation d'une combinaison définie de l'éthylène-imine et de la cellulose dans les conditions opératoires utilisées jusqu'alors.

4° La réaction du paratoluènesulfochlorure sur l'hydroxyéthylcellulose a permis d'obtenir des esters paratoluènesulfoniques dont les propriétés chimiques se rapprochent de celles que l'on pourrait attendre d'halogénures d'hydroxyéthylcellulose. En comparant les vitesses d'estérification des hydroxyéthylcelluloses et de la cellulose par du paratoluènesulfochlorure, il a été possible de montrer à nouveau que la fonction oxhydrile primaire des groupes substituants est plus réactive que les fonctions oxhydrile habituelles de la cellulose.

5° L'étude de la saponification des paratoluènesulfonates d'hydroxyéthylcellulose permet de montrer que l'oxyde d'éthylène, au cours de la formation des hydroxyéthylcelluloses réagit préférentiellement sur les fonctions oxhydrile primaires de la cellulose.

6° Les paratoluènesulfonates d'hydroxyéthylcellulose ont conduit par double décomposition avec des sels alcalins à de nouveaux dérivés tels que les amino, iodo, thio, thyocyanoéthylcelluloses, avec des taux de substitution nettement supérieurs à ceux des dérivés analogues préparés à partir de la cellulose. La formation de ces dérivés s'accompagne d'une éthérification interne ou d'une éthérification entre chaînes ce qui détermine le caractère d'insolubilité observé pour ces nouveaux dérivés.

BIBLIOGRAPHIE

1. Suida. — *Monatshefte*, 1905, **26**, 413 ; *J. Soc. Chem.*, 1912, **24**, 543.
2. Dreyfus. — F. P. 462 274, 1912.
3. Lilienfeld. — U. S. P. 1 188 376, 1916.
4. Hubert. — D. R. P. 363 192, 1920.
5. Shorygin et Rimashevskaya. — *Ber.*, 1933, **66** B, 1014.
6. Shorygin et Rimashevskaya. — *J. Gen. Chem. URSS*, 1938, **8**, 1903.
7. Shorger et Shoemaker. — *Ind. Eng. Chem.*, 1937, **29**, 114.
8. Danilov. — *Chim. et Industrie*, 1940, **43**, 935 ; *Obchtch. Khim.*, 1939. **9**, n° 18, 1674.
9. Worden. — *Technology of Celluloses ethers*, III, 1380, 1381.
10. Clément. — *Rev. Universelle de la soie*, 1937, **12**, 299.
11. Dreyfus. — E. P. 346 806, 1931.
12. Dreyfus. — Can. P. 311 498.
13. Dreyfus. — F. P. 39 246 et 39 247.
14. Lilienfeld. — U. S. P. 2 265 913, 1942.
15. Soc. Burgess Laboratories. — F. P. 725 935.
16. Peters. — U. S. P. 1 008 557.
17. Peters. — F. P. 432 747.
18. Dreyfus. — E. P. 166 767.
19. Dreyfus. — U. S. P. 1 502 379.
20. Lilienfeld. — Aus. P. 198 139.
21. Lilienfeld. — E. P. 231 807 et 231 808.
22. Lilienfeld. — U. S. P. 1 722 927.
23. Imp. Chem. Ind. — E. P. 348 873.
24. I. G. Farbenind. — U. S. P. 1 714 565.
25. I. G. Farbenind. — E. P. 290 377.
26. Dreyfus. — E. P. 277 721.
27. Soc. Chem. Basle. — F. P. 709 122.
28. Dreyfus. — U. S. P. 2 055 892 et 2 055 893.
29. Seymour. — U. S. P. 2 134 895.
30. Cellulose Holding L. T. D. — F. P. 824 748.
31. I. G. Farbenind. — Can. P. 309 503.

32. I. G. Farbenind. — E. P. 359 618.
33. Thomas et Oxley. — U. S. P. 2 135 128.
34. Lilienfeld. — F. P. 830 025.
35. Shorger. — U. S. P. 1 914 172, 1933.
36. Leuchs et Hubert. — D. R. P. 368 413.
37. I. G. Farbenind. — F. P. 708 538.
38. Suida. — Aus. P. 125 234.
39. Dreyfus. — F. P. 749 401.
40. Dreyfus. — F. P. 749 534.
41. Dreyfus. — E. P. 397 116.
42. Dreyfus. — U. S. P. 2 033 126.
43. Rohm et Hass. — E. P. 455 523.
44. Shorger. — U. S. P. 2 029 131.
45. Shorger. — U. S. P. 2 028 296.
46. Shorger. — E. P. 389 534.
47. Shorger. — U. S. P. 1 941 276-7-8.
48. Shoemaker. — U. S. P. 2 020 296.
49. Richter. — U. S. P. 2 103 639.
50. Lilienfeld. — F. P. 805 657.
51. I. G. Farbenind. — D. R. P. 554 234.
52. I. G. Farbenind. — D. R. P. 549 648.
53. Hagedorn. — U. S. P. 1 994 038.
54. Dreyfus. — U. S. P. 2 033 820.
55. Withead. — U. S. P. 2 100 369.
56. Broderik. — U. S. P. 2 327 397.
57. Dreyfus. — E. P. 629 099 additif 37 753.
58. Lilienfeld. — U. S. P. 2 306 451.
59. Vos. — D. R. P. 725 658.
60. Dreyfus. — F. P. 749 568.
61. Dreyfus. — F. P. 713 857.
62. Dreyfus. — E. P. 327 157.
63. I. G. Farbenind. — F. P. 686 598.
64. Wurtz. — *Ann. Chim. Phys.*, 1863, **69**, 317.
65. Roithner. — *Mon.*, 1894, **15**, 665.
66. Staudinger et Schweizer. — *Ber.*, 1929, **62**, 2395.
67. Carré et Mauclaire. — *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 1148.
68. Dreyfus. — E. P. 344 480, F. P. 39 246-7.
69. I. G. Farbenind. — U. S. D. 2 097 120.
70. I. G. Farbenind. — E. P. 460 590.
71. B. M. (B. I. O. S.). — 10 S Od.
72. Wenker. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 23-28.
73. P. A. Leighton et coll. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1540.
74. B. I. O. S. — 115 443 Od.
75. Gardner. — *J. Polym. Scient.*, 1946 [4], **1**, 289.
76. Champetier et Appell. — *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 136.
77. Anilin Fabrik. — D. R. P. 200 334, 1905.
78. Textilwerk Horn. — D. R. P. 396 926.
79. Sakurda. — *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research Tokyo*, 1927, **6**, 214.
80. Sokolova. — *Chem. Zentr.*, 1937, **11**, 319.

81. Von Sandoz. — D. R. P. 521 121.
82. I. G. Farbenind. — F. P. 641 043, U. S. P. 1 833 826.
83. Cramer et Purves. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3456.
84. Bernoulli et Stauffer. — *Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 615.
85. Oldham et Rutherford. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 366.
86. Hesse et Pfleger. — *Ann.*, 1933, **507**, 48.
87. Ljubitsch. — *Ann.*, 1933, **507**, 62.
88. Dupont de Nemours. — U. S. P. 2 136 299.
89. Lea. — J. 1861, S. 493.
90. Lea. — J. 1862, S. 931.
91. Karrer et Kwong. — *Helv. Chim. Acta*, 1926, **9**, 591.
92. Karrer et Wehrli. — *Zt. Ang. Chem.*, 1926, **39**, 1509.
93. Karrer et Kwong. — *Helv. Chim. Acta*, 1928, **11**, 525.
94. Karrer. — U. S. P. 1 650 989.
95. Karrer. — U. S. P. 1 673 627.
96. Karrer. — F. P. 648 026.
97. Gardner et Purves. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 444.
98. Sakurada. — *Bull. Inst. Phys. Chim.*, Tokyo, 1929, **8**, 261.
99. Sakurada. — *Cell. Chimie*, 1929, **10**, 145.
100. Isbell. — *Ann. Rev. Biochem.*, 1940, **9**, 65.
101. Carson et McLay. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2220.

LIVRES NOUVEAUX

Substances Naturelles de Synthèse. — Préparations et Méthodes de Laboratoire. Volume III d'une collection publiée sous la direction du Professeur L. Velluz avec la collaboration de J. Mathieu, A. Petit et P. Poirier. Préface du Professeur Charles Dufraisse, Membre de l'Institut. Un vol., 156 pages, Masson et Cie, éditeurs, 120, Bd Saint-Germain, Paris.

Faisant suite aux deux premiers volumes récemment parus, le volume III des *Substances Naturelles de Synthèse* traite des préparations de l'acide *dl*-glutarique, de la *dl*-dihydroxy-phénylalanine, de l'équilénine, de l'estradiol, de l'estrone, de la *dl*-ornithine, de l'oxythiamine et de la thiamine. Chacune de ces préparations est suivie de Notes et d'Annexes donnant de multiples documents judicieusement choisis soit sur la préparation de certaines matières premières, soit sur la description de certaines réactions (Michael, Stobbe, Hofmann, réaction de cyanoéthylation, préparations d'alcools à partir d'amines...), soit encore sur des questions de nomenclature ou sur les constantes physiques.

Deux méthodes sont particulièrement développées : l'une concerne la cyclisation thiazolique et l'autre la synthèse des α-amino-acides.

Une note pratique sur la détermination du point de fusion termine le volume en indiquant les méthodes expérimentales avec, en annexe, l'étalonnage des thermomètres.

On est stupéfait de constater l'extrême variété de renseignements rassemblés en aussi peu de pages.

L'ensemble des trois volumes, *Substances Naturelles de Synthèse*, actuellement parus, constitue une petite encyclopédie qui doit rendre d'éminents services à tous ceux qui s'intéressent à la Chimie organique.

A. W.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1952, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1499 MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2503. — 3-1952.

STRUCTURE MOLÉCULAIRE ET ACTIVITÉ ŒSTROGÈNE DANS LA SÉRIE ALLÉNOLIQUE

Par Sylvestre JULIA

INTRODUCTION

L'ovaire n'a pas seulement pour fonction de produire des gamètes femelles mais aussi de déverser dans l'organisme des hormones, en particulier celles du liquide folliculaire. Physiologiquement, ces hormones ont entre autres propriétés, quand elles sont injectées à des rongeurs femelles castrées, celle de faire réapparaître le cycle des modifications de la muqueuse vaginale, autrement dit, de provoquer le rut ou œstrus. C'est ainsi qu'Allen et Doisy ont, en 1923, établi un test portant d'ailleurs leurs noms, qui permet de mesurer l'activité œstrogène des substances étudiées. Grâce à ce test, Doisy réussit en 1929 à isoler la première de ces hormones : l'œstrone. Sa constitution, ainsi que celle de ses satellites : l'œstradiol, l'équilénine... a été élucidée puis confirmée par synthèses totales [Bachmann (1), Miescher (2)].

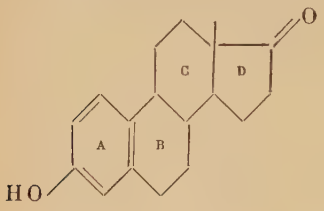
Etant données les propriétés pharmacodynamiques importantes de ces corps assez complexes et laborieux à préparer, on pouvait se demander s'il n'était pas possible de réaliser des substances synthétiques plus simples, plus accessibles et présentant l'activité physiologique désirable. Les premiers résultats de ce genre furent obtenus par l'école de Cook et Dodds qui obtinrent en 1933 les premiers œstrogènes artificiels. Actuellement, on connaît plusieurs centaines de ces substances possédant des propriétés œstrogènes et ayant des structures moléculaires très variées, souvent fort éloignées de celles des hormones naturelles. Ici une réserve s'impose : quand on parle d'action œstrogène, il est indispensable de préciser les doses employées. Or celles-ci pouvant varier à de grandes échelles, il y a intérêt à scinder en deux groupes ces produits : d'une part, ceux peu nombreux qui donnent un œstrus chez la rate castrée à la dose du µg. et que nous qualifierons d'œstrogènes et d'autre part, ceux qui agis-

(1) Bachmann, Cole et Wilds, *J. Am Chem. Soc.*, 1940, 62, 824.
(2) Anner et Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1948, 31, 2173.

blication périodique bimestrielle éditée avec le concours
Centre National de la Recherche Scientifique.

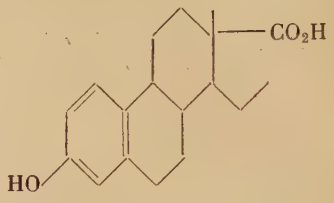
sent à la dose du mg. dont on peut noter l'activité œstrogène sans lui donner ce qualificatif.

En 1944, Heer, Billeter et Miescher ([3]) attirèrent l'attention sur la grande activité physiologique d'acides dérivant des hormones naturelles par fusion alcaline. Les savants suisses rectifièrent les formules erronées attribuées à ces corps par Hollwegg et Inhoffen et que Doisy avait décrits antérieurement.



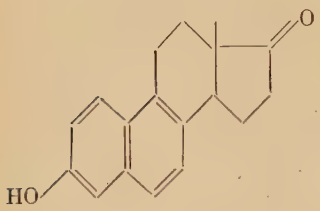
I

Œstrone.



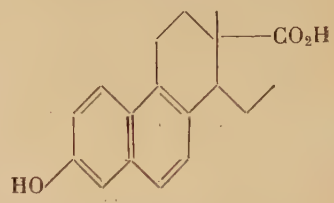
II

Acide doisynolique.



III

Equilénine.

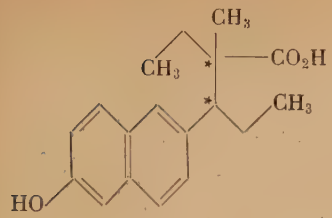


IV

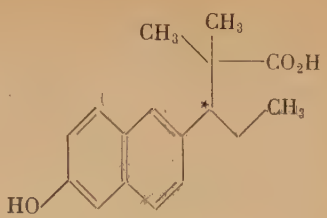
Acide bisdéhydrodoisynolique.

En l'honneur du savant américain Doisy ces acides-phénols II et IV furent respectivement dénommés acides doisynolique et bisdéhydrodoisynolique et leurs structures ont été démontrées par synthèse totale ([4]) ([11]). L'activité remarquable de ces acides-phénols a orienté les recherches sur les produits artificiels dans une direction nouvelle. On s'est efforcé de simplifier la molécule des hormones naturelles et de mettre en relief leurs particularités structurales. Dans cet esprit, Horeau et Jacques ([5]) ([6]) furent frappés du fait que l'ouverture du noyau D des hormones naturelles ne nuisait pas, au contraire, à l'activité œstrogène et pensèrent à réaliser (1947) une nouvelle ouverture, celle du noyau C pour obtenir l'acide phénol V. En réalité, ces auteurs ont préféré synthétiser l'acide VI, homologue inférieur, qui a l'avantage de ne posséder qu'un seul carbone asymétrique :

([3]) Heer, Billeter et Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1945, **28**, 1342.
([4]) Anner et Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 1422.
([5]) Horeau et Jacques, *C. R.*, 1947, **224**, 862.
([6]) Horeau et Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 707.

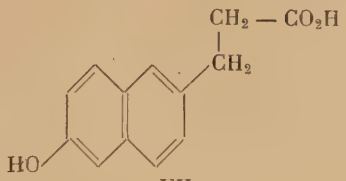


V



VI

Cet acide phénol VI, dont l'étude biologique a été faite par R. Courrier, s'est révélé en effet très actif, supérieur à l'œstradiol dans le test d'Allen et Doisy et aussi actif par voie buccale que par injection sous-cutanée ([7]). Pour faciliter la nomenclature des dérivés de cet acide, ces auteurs ont proposé d'appeler l'acide amphihydroxynaphtyl propionique VII : acide allénolique en l'honneur du biologiste américain E. Allen :



VII

L'acide phénol ramifié VI devient donc l'acide αα-diméthyl β-éthyl allénolique. Les propriétés physiologiques de ce nouvel œstrogène artificiel ont été très largement étudiées avec un matériel biologique varié. Ce dérivé possède toutes les formes complexes d'activité des hormones naturelles comme la préparation de la muqueuse utérine à l'action ultérieure de la progestérone, l'action sur la prostate du chat, sur la peau sexuelle du singe, sur la symphyse pubienne du cobaye, etc...

Ce résultat est extrêmement important en raison de la simplicité de la molécule qui ne possède plus que deux cycles. Il nous a donc paru intéressant de rechercher les effets de nouvelles simplifications ou de modifications structurales exécutées sur cette molécule-type. C'est dans cet esprit qu'a été réalisé le travail qui forme la présente thèse.

Première partie

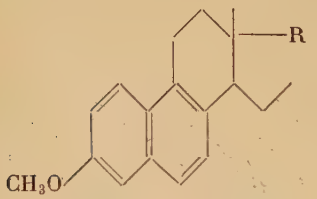
L'acide diméthyléthylallénolique VI possède deux groupements fonctionnels : un hydroxyle phénolique et un radical carboxyle. *A priori*, il semble bien que la présence de ces deux groupements soit indispensable à une haute activité et que l'ablation de l'un

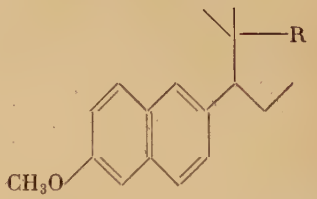
([7]) Courrier Horeau et Jacques, *C. R.*, 1947, 224, 1401

d'entre eux pourrait avoir une répercussion sur l'activité œstrogène. C'est pourquoi dans un premier chapitre, nous avons exposé la préparation du corps VIII qui ne diffère de l'acide méthoxylé IX que par le remplacement du groupement carboxyle par un radical méthyle. Les essais biologiques de la substance VIII, réalisés par R. Courrier, montrent que la suppression du groupement carboxyle occasionne une chute importante de l'activité œstrogène. La dose minima faisant apparaître la kératinisation de la muqueuse vaginale chez la rate castrée est de 100 γ avec cependant une durée assez prolongée de l'œstrus.

Miescher et ses collaborateurs ([8]) ([9]) observent également dans la série bisdéhydrodoisynolique que le remplacement du groupement carboxyle par divers radicaux hydrocarbonés entraîne une chute importante de l'activité.

TABLEAU I





X R = CO_2H { 0,1-0,2 γ (Miescher) ; 1 γ (Courrier)
XI*a* R = CH_3 5-20 γ (Miescher)
XI*b* R = C_2H_5 1 000 γ (Miescher)

IX R = CO_2H 1,5 γ (Courrier)
VIII R = CH_3 100 γ (Courrier)

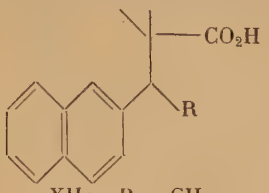
Tschopp remarque cependant que le corps (XI*a*), administré à des doses de 100 γ provoque une durée d'œstrus étonnamment longue, en l'occurrence 55 jours. Nous rappelons ici que les doses signalées ne prennent une valeur significative que si elles sont mesurées dans un même laboratoire, et que les comparaisons doivent être faites sur les résultats donnés par un même auteur. C'est ainsi qu'un même corps, par exemple X, peut avoir des activités différentes selon les laboratoires, ces divergences sont dues aux conditions variables (primage, sensibilité d'animaux de diverses souches, etc...).

DEUXIÈME PARTIE

Nous venons de voir que pour l'acide phénol IX le groupement acide est indispensable au maintien d'une fonction physiologique importante. On peut maintenant se demander si, le radical carboxyle étant conservé, une modification concernant le second groupement

([8]) HEER et MIESCHER, *Helv. Chim. Acta*, 1947, 30, 777.
([9]) ANNER, HEER et MIESCHER, *Helv. Chim. Acta*, 1946, 29, 1071.

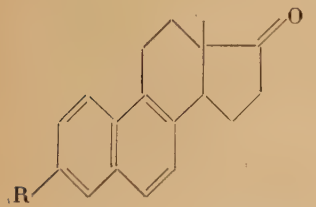
fonctionnel, c'est-à-dire l'hydroxyle phénolique, aurait aussi une forte répercussion sur l'activité œstrogène. C'est ainsi que nous avons procédé à l'ablation de l'hydroxyle phénolique pour obtenir des acides tels que XII*a* et *b*, dont la préparation fait l'objet du second chapitre :



XII*a* R = CH_3
XII*b* R = C_2H_5

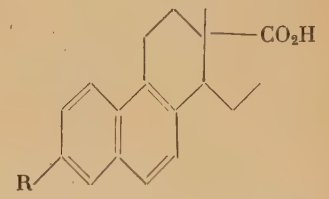
Ces acides désoxy-allénoliques se sont révélés encore fortement actifs, respectivement à 100 et 10 γ, et montrent que la suppression de l'hydroxyle phénolique atténue de façon bien moins sensible l'activité œstrogène, qui est environ 10 fois moindre que celle de leurs homologues méthoxylés ([10]). Ce fait est intéressant à rapprocher de la série bisdéhydrodoisynolique (IV) voisine, où la même opération diminue de 50 fois l'activité ([11]). Cependant, ainsi que le montre le tableau II, les résultats sont variables dans les autres séries. En particulier Bachmann et Wilds ([12]) ont préparé les deux racémiques de la désoxy-équilénine qui sont inactives à 500 γ, alors que Prelog et Fuehrer ([13]) signalent avoir isolé des urines de jument gravide une forme optique droite de la désoxy-équilénine, active à 100-150 γ. Finalement, dans le cas du diéthylstilbœstrol XIII, Brownlee et Green ([14]) observent que l'ablation de l'un des deux groupements phénoliques ne diminue que de 4 fois l'activité.

Tableau II



IIIa R = OH 60 γ

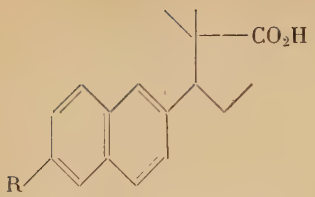
IIIb R = H { racémique : inactif à 500 γ ([12]). isomère dextrogyre 100-150 γ ([13]).



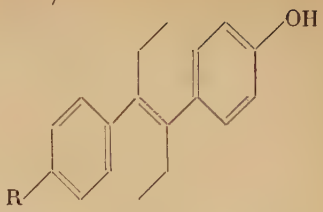
IV*a* R = OH 0,1-0,2 γ (Miescher)
IV*b* R = H 5-10 γ (Miescher)

([10]) Horeau, Jacques et Julia, *C. R.*, 1948, 227, 1278.
([11]) Anner et Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1946, 29, 592.
([12]) Bachmann et Wilds, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 2084.
([13]) Prelog et Fuehrer, *Helv. Chim. Acta*, 1945, 28, 585.
([14]) Brownlee et Green, *J. Endocrinology*, 1947, 5, 158.

TABLEAU II (*suite*)

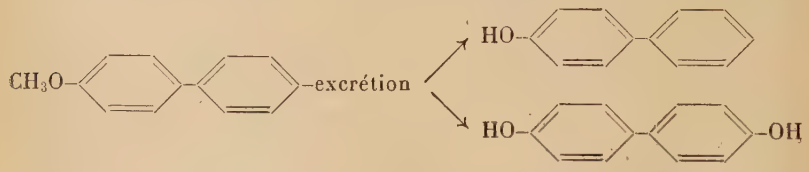


VI R = OH 1 γ (Courrier)
XII*b* R = H 10 γ (Courrier)



XIII*a* R = OH 0,3 γ [15]
XIII*b* R = H 1,2 γ [14]

C'est ainsi que la même opération chimique a des répercussions variables sur l'activité biologique, quand on passe d'une série à l'autre. Une petite marge d'erreurs est à retenir surtout dans la série de l'équilénine, en raison des mesures biologiques originaires de trois laboratoires différents. Cependant il reste frappant que l'ablation de l'hydroxyle phénolique diminue l'activité de 4 fois dans la série du stilbœstrol, de 10 fois dans la série allénolique et de 50 fois dans la série bisdéhydrodoisynolique. Il y a lieu de noter ici que les substances injectées peuvent subir des modifications dans l'organisme avant d'agir sur l'ovaire. Ce métabolisme *in vivo* des hormones œstrogènes est d'ailleurs un problème assez complexe auquel Emmens [16] a apporté une contribution intéressante qui est exposée en détail dans la mise au point de Jacques [17]. En particulier, à la suite des travaux de Stroud [18], il est acquis que des substances pratiquement inactives peuvent se transformer *in vivo* en œstrogènes qui ont pu être détectés dans les urines. En effet, Stroud a mis en évidence dans l'organisme la déméthylation des éther-oxydes phénoliques ainsi que l'apparition de fonctions phénols sur des noyaux aromatiques qui en étaient dépourvus. C'est ainsi que le méthoxy-4 diphényle est partiellement excrété sous forme d'hydroxy-4 diphényle et de dihydroxy-4.4′ diphényle, ce qui fait apparaître un métabolite œstrogène alors que le corps injecté ne l'est pas. Quant à la forte

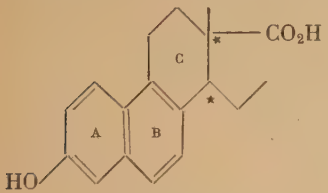


activité du corps (XIII*b*), il est raisonnable de se demander si elle est due au corps (XIII*b*) lui-même ou au stilbœstrol (XIII*a*) qui en résul-

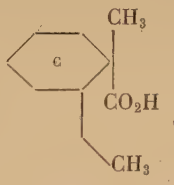
[15] RUBIN et WISHINSKY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1948.
[16] EMMENS, *J. Endocrinology*, 1941, **3**, 44 ; 1942, **3**, 168.
[17] JACQUES, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 411.
[18] STROUD, *Nature*, 1940, **146**, 166.

terait par hydroxylation *in vivo*, auquel cas (XIII*b*) devrait être considéré comme un précurseur. Dans la série des hormones naturelles, Marker et Rohrmann ([19]), ainsi que Prelog et Fuehrer ([13]) ont mis en évidence dans les urines de juments gravides la présence de stéroïdes amputés de l'hydroxyle phénolique, ce qui fait envisager dans cette série, un métabolisme de dégradation. Cet ensemble de faits donne une idée de la complexité des phénomènes chimiques qui peuvent avoir lieu dans l'organisme. Il reste cependant assez frappant que le mécanisme d'hydroxylation *in vivo* semble avoir lieu plus facilement dans la série du stilbœstrol, moins facilement dans celle des acides allénoliques et des hormones naturelles pour devenir plus difficile dans la série des acides bisdéhydrodoisynoliques. Autrement dit, la chute d'activité constatée à la suite de l'ablation de l'hydroxyle phénolique mesurerait simplement l'aptitude à la réhydroxylation *in vivo* de cette molécule précurseur.

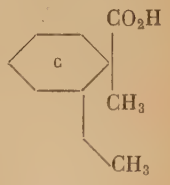
En considérant la formule de l'acide bisdéhydrodoisynolique de Miescher (IV), on constate la présence de deux carbones asymétriques et l'existence de deux racémiques : l'acide bisdéhydrodoisynolique normal et l'acide isobisdéhydrodoisynolique qui est totalement



IV

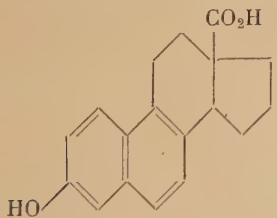


XIV

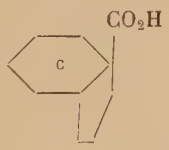


XV

dépourvu d'activité biologique. Les auteurs suisses ont été conduits à préciser que chez l'acide bisdéhydrodoisynolique normal actif, le groupement carboxyle est en cis par rapport au radical éthyle. Les figures XIV et XV mettent en évidence la stéréoisomérie des deux acides normal et iso. Par ailleurs Ehmann et Miescher ([21]) ont synthétisé un dérivé cyclisé XVI de l'acide bisdéhydrodoisynolique et ce dérivé s'est révélé totalement inactif :



XVI

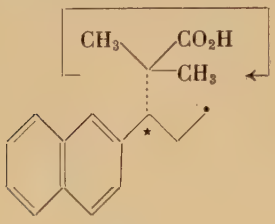


XVII

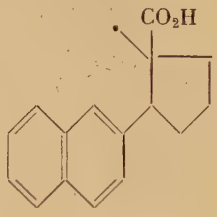
([19]) Marker et Rohrmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2537 et 3315.
([13]) Marker, Kamm, Oakwood et Laucius, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1948.
([21]) Ehmann et Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 413.

Ceci ne nous paraît pas étonnant car en l'écrivant sous la formule XVII, on voit combien sa ressemblance est plus grande avec l'acide isobisdéhydrodoisynolique XV qu'avec l'isomère actif XIV.

Dans le cas de l'acide désoxyallénolique (XII*b*), la présence d'un carbone asymétrique unique entraîne la possibilité d'un seul racémique [Jacques et Horeau ont par ailleurs dédoublé en leurs antipodes optiques ([22])]. La libre rotation carbone-carbone permet au



XII*b*

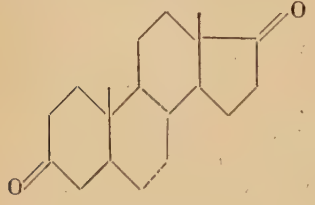


XVIII

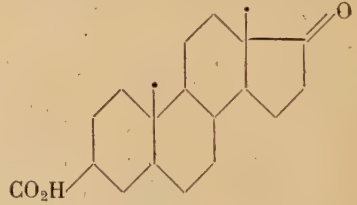
groupement carboxyle d'occuper théoriquement dans l'espace toutes les positions par rapport au radical éthyle. Il nous a paru intéressant de « stabiliser » une de ces positions en effectuant la synthèse du produit cyclisé XVIII, analogue à celui de Miescher. L'un des deux racémiques théoriquement possibles de cet acide XVIII, s'est révélé totalement inactif.

Troisième partie

Nous avons vu précédemment que dans la série allénolique, le maintien de la fonction acide semble avoir une grande importance alors que l'influence de l'hydroxyle phénolique semble moins prépondérante. Il devenait ainsi indispensable d'examiner l'effet que produirait l'introduction d'une seconde fonction acide dans la molécule. D'autant plus que Marker, Kamm, Oakwood et Laucius ([20]) signalent une activité œstrogène pour le corps XX, actif à 5-10 γ.



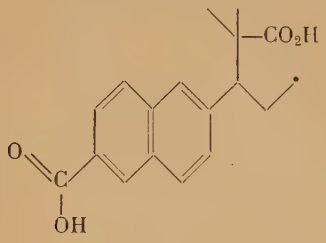
XIX



XX

([21]) Jacques et Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 301.

Ce fait est frappant si l'on tient compte des propriétés androgènes de la même molécule amputée du groupement carboxyle XIX. Aussi nous sommes-nous demandé si le diacide XXI ne présenterait pas

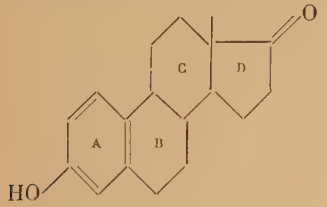


XXI

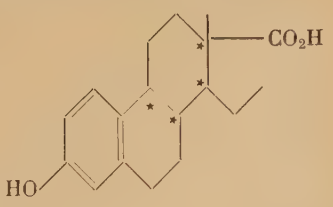
aussi une exaltation du pouvoir œstrogène ([58]). Or ce diacide dont la synthèse fait l'objet du troisième chapitre, s'est révélé inactif (essayé à 100 γ). A vrai dire, en raison des considérations développées plus haut, cette inactivité pourrait être due au fait que la position du cycle éventuellement hydroxylée par l'organisme est ici bloquée par un groupement carboxyle, empêchant ainsi le métabolisme en corps phénoliques plus œstrogènes. Nos résultats sont en accord avec ceux de Neher et Miescher ([23]) qui ont préparé des homologues carboxylés dans les séries du stilbœstrol et de l'hexœstrol et enregistrent aussi une forte chute de l'activité.

Quatrième et cinquième parties

Les études précédentes ont porté sur l'influence de l'ablation et de l'introduction de divers groupements fonctionnels, le noyau restant toujours naphtalénique. Or parmi les œstrogènes naturels, les corps les plus actifs ne possèdent qu'un cycle aromatique, celui porteur de la fonction phénol. C'est ainsi que l'œstrone I est de 30 à 40 fois plus active que l'équilénine III. Par contre, l'acide doisynolique II issu de l'œstrone est moins actif que l'acide bisdéhydrodoisynolique issu de

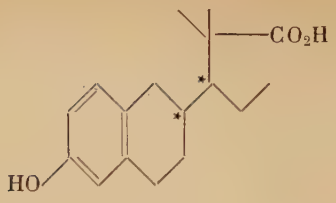


I



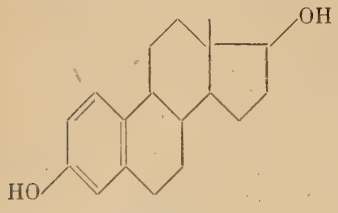
II

([23]) Neher et Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1946, 29, 449.

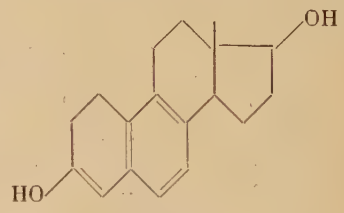


XXII

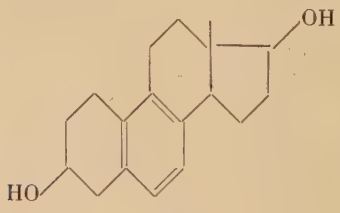
l'équilénine. En opérant cependant par synthèse totale, Anner et Miescher (4) ont pu isoler cinq des acides doisynoliques racémiques sur les huit théoriquement possibles, et l'un d'entre eux se révéla extrêmement actif, d'une activité supérieure à celle de l'acide bisdéhydrodoisynolique. S'appuyant sur ces faits intéressants, Wieland et Miescher (24) ont préparé un dérivé hydrogéné analogue XXII dans la série allénolique, et les deux racémiques de cet acide présentèrent des activités moindres que celle du dérivé naphtalénique. Les substances I, II et XXII ont toutes en commun la saturation du cycle B adjacent à celui A porteur de l'hydroxyle phénolique. En ce qui concerne l'œstradiol XXIII, divers auteurs en ont réalisé des isomères où au contraire le cycle A, porteur de l'hydroxyle fonctionnel, est plus ou moins saturé :



XXIII



XXIV

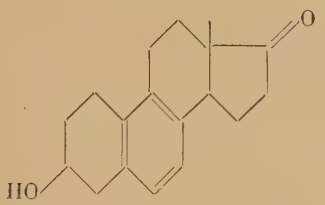


XXV

C'est ainsi que Robinson et ses collaborateurs (25) ont préparé la

(24) Wieland et Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1948, 31, 1844.
(25) Cornforth, Cornforth et Robinson, *J. Chem. Soc. London*, 1942, 689.

cétone alcool XXIV, qui écrite sous sa forme énolique, ne diffère de l'œstradiol que par deux atomes d'hydrogène en moins. Ces auteurs ne donnent malheureusement pas les essais physiologiques de cette substance. Un modèle plus hydrogéné tel que le diol XXV a été préparé par l'école de Ruzicka ([26]). Cette hexahydroéquilénine, obtenue sous forme de deux épimères ne présente que des activités relativement faibles, qui paraissent selon ces auteurs, comme peu compatibles avec ceux de Remesow ([27]). Remesow signale, en effet, avoir obtenu une cétone alcool XXVI, isomère de l'œstrone I, dont un des racémiques aurait selon Sawatowsky une activité appréciable



XXVI

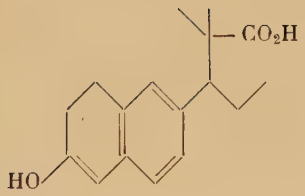
« du même ordre que l'œstrone naturelle ». Heard et Hoffmann ([28]) signalent en outre avoir isolé de l'urine de jument gravide une substance possédant la même structure que le corps de Remesow et qui donne, par réduction de sa fonction cétonique, un des deux diols déjà obtenus par Ruzicka.

Cet ensemble de faits, concernant l'influence de la saturation du cycle A sur l'activité œstrogène nous a paru peu cohérent. Aussi nous sommes-nous attachés à réaliser, d'une manière systématique, la saturation progressive du cycle A dans les séries allénolique et désoxyallénolique. C'est ainsi que nous avons préparé une cétone acide, qui écrite sous sa forme énolique XXVII, ne diffère de l'acide diméthyléthylallénolique que par 2 atomes d'hydrogène en plus. Cette β-tétralone acide s'étant révélée inactive à 100 γ, nous n'avons pas jugé utile de tester les 2 α-tétralones isomères XXVIII et XXIX préparées au cours du cinquième chapitre. La préparation du dérivé dihydrogéné sans hydroxyle (XXXI) ainsi que de ceux tétrahydrogénés avec ou sans hydroxyle XXX et XXXII fait l'objet du quatrième chapitre.

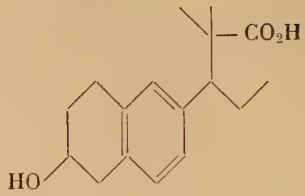
Tous, après essais physiologiques semblent pratiquement inactifs, sauf cependant le carbinol acide XXX qui donne un rut partiel à 100 γ.

([26]) Ruzicka, Muller et Mörgeli, *Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1394.
([27]) Remesow, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1936, 55, 797.
([28]) Heard et Hoffmann, *J. Biol. Chem.*, 1941, 138, 651.

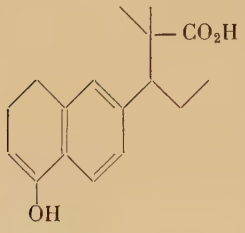
Série hydroxylée.



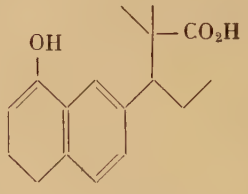
XXVII



XXX

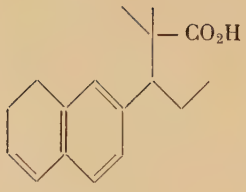


XXVIII

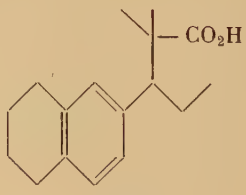


XXIX

Série non hydroxylée.



XXXI

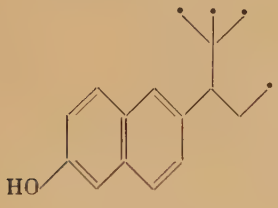


XXXII

De cette étude d'ensemble on peut ainsi conclure que la saturation du cycle A diminue nettement l'activité œstrogène, ce qui semble corroborer les résultats de Ruzicka plutôt que ceux de Remesow. Il est également possible, d'après les travaux de Heard et Hoffmann que les dérivés hydrogénés au cycle A soient des dérivés de dégradation éliminés dans les urines et que l'organisme n'est pas apte à les aromatiser en substances plus actives.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU DIMÉTHYL-2.2 (HYDROXY-2' NAPHTYL-6')-3 PENTANE (IX)



IX

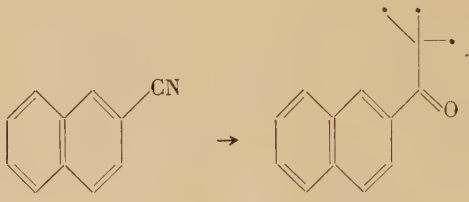
Tous les procédés que nous avons envisagés pour la synthèse de ce produit conduisent d'abord à l'alcool tertiaire VI. Nous n'avons pu y accéder, comme nous l'espérions, par simple action du chlorure de tertio-butyle magnésium sur la propionyl-néroline I (ou méthoxy-2 propionyl-6 naphtalène). On sait en effet que cette cétone s'obtient très facilement par la réaction suivant Friedel et Crafts du chlorure de propionyle sur la néroline II, en opérant dans le nitrobenzène ainsi que préconisent Haworth et Sheldrick [29]. Ce solvant permet en effet d'orienter les radicaux acyles en position 6 du méthoxy-2 naphtalène. Aussi le carbinol VI a été préparé par action du bromure d'éthyle magnésium sur la cétone V, dont nous décrivons trois procédés différents de préparation :

1) L'action directe du chlorure de l'acide pivalique sur la néroline II, au sein du nitrobenzène, en présence de chlorure stannique, conduit avec de mauvais rendements à une cétone F : 83°-84°, dont l'oxime fond à 212°. Cette cétone ne donnant pas de dépression du point de fusion avec les échantillons préparés plus loin, selon les méthodes différentes, cela montre qu'ici, l'acylation s'est réalisée avec l'orientation habituelle et que la structure de cette cétone est bien celle répondant à la formule V.

---

[29] Haworth et Sheldrick, *J. Chem. Soc. London*, 1934, 864.

2) L'action du chlorure de tertio-butyle magnésium sur le méthoxy-2 cyano-6 naphtalène III conduit aussi à la cétone V. Cette méthode a déjà été utilisée avec succès dans le cas du benzonitrile ([30]). Comme expérience modèle, cette condensation a d'abord été expérimentée sur le cyano-2 naphtalène X plus accessible que le nitrile méthoxylé, ce qui conduit, avec un mauvais rendement, à une cétone impure qui a dû être purifiée par sa combinaison avec le réactif T de Girard ([31]). On obtient alors un beau solide F : 63°-64° :

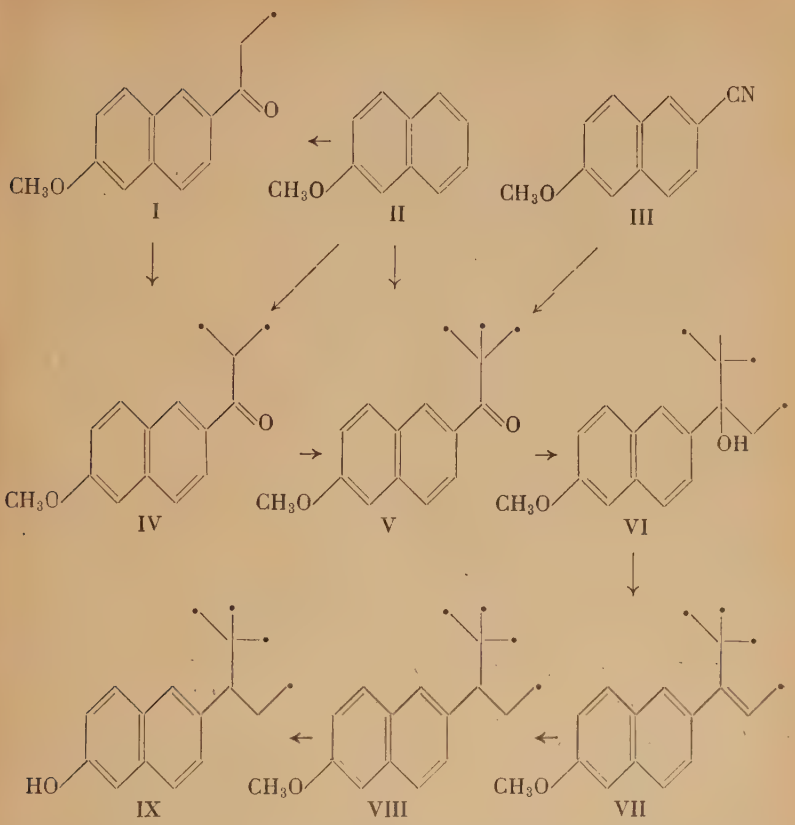


X XI

Cette cétone XI avait déjà été obtenue sous forme d'huile par Volmar ([32]) qui triméthyle le β-acétyl-naphtalène. Volmar décrit en outre une oxime F : 193°-194° fondant sensiblement plus bas que la nôtre, F : 227°. Le méthoxy-2 cyano-6 naphtalène traité de la même manière par le chlorure de tertio-butyle magnésium conduit avec un rendement médiocre à la cétone cherchée V. F : 83°-84°.

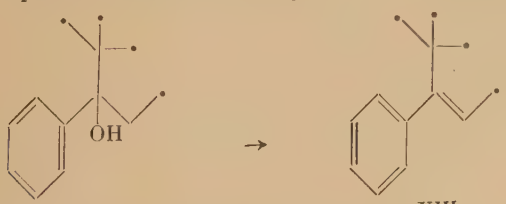
3) Finalement, cette cétone V a été obtenue par une dernière méthode qui est celle qui nous a donné le meilleur rendement global. C'est la diméthylation, en deux étapes, de la propionylnéroline I. Cette cétone peut, en effet, être méthylée très facilement par action du butylate tertiaire de potassium et de l'iodure de méthyle. On obtient alors l'isobutyryl-néroline IV déjà obtenue par Haworth et Sheldrick ([29]), puis par Horeau et Jacques ([33]) par action du chlorure d'isobutyryle sur la néroline II, selon Friedel et Crafts. Cette nouvelle préparation de la cétone IV présente l'avantage de donner des rendements meilleurs que ceux indiqués par les auteurs cités :

([30]) Tsatsas, *Ann. Chim. Phys.*, 1946, **1**, 350.
([31]) Girard et Sandulesco, *Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, 1105.
([32]) Volmar, *C. R.*, 1910, **150**, 1175.
([33]) Horeau et Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **14**, 58.



La cétone IV est de nouveau méthylée, par action de l'amidure de sodium et de l'iodure de méthyle et on obtient finalement la cétone V F : 83° identique à celle préparée par les autres méthodes.

La déshydratation du carbinol VI a été effectuée par action de l'acide formique chaud. Cet agent de déshydratation a été utilisé par P. Ramart-Lucas ([34]) dans le cas du carbinol XII, de structure analogue à notre produit, et le dérivé éthylénique obtenu XIII a bien la



([34]) Ramart-Lucas, *C. R.*, 1911, 152, 1771.

structure indiquée par la formule. L'auteur a démontré que l'opération s'effectuait sans transposition. Dans notre cas, l'action de l'acide formique conduit avec un rendement médiocre à l'éthylénique VII, F : 108°. Il est bien préférable de saturer la solution toluénique du carbinol VI par l'acide bromhydrique gazeux et de traiter la solution, après lavages, sans isoler le dérivé bromé, par la pyridine à chaud. Le rendement est bien meilleur.

Il suffit alors, pour obtenir le corps saturé VIII, d'hydrogéner l'éthylénique VII dans l'acide acétique en présence de platine d'Adams et on obtient facilement le corps VIII cristallisé F : 72°-73°. Cet éther oxyde méthylique VIII est finalement déméthylé par le chlorhydrate de pyridine, pour donner le phénol cherché IX, F : 135°.

Partie expérimentale.

Méthoxy-2 propionyl-6 naphtalène (I). — On ajoute lentement le chlorure stannique (52 g.) à une solution glacée de néroline (32 g.) II et de chlorure de propionyle (19 g.) dans 150 cm³ de nitrobenzène : on laisse reposer 12 heures. Après hydrolyse la solution nitrobenzénique est décantée et lavée soigneusement à l'eau. Le nitrobenzène est évaporé sous pression réduite puis la propionyl-néroline est distillée sous vide $E_{0,3}$: 190°-220°. La cétone est facilement purifiée par cristallisation dans le méthanol F : 109° [Haworth et Sheldrick ([29]) donnent F : 109°]. Rendement : 14 à 18 g.

(Méthoxy-2' naphtyl-6')-1 diméthyl-2.2 propanone-1 (V). — Première méthode. — *Condensation du chlorure de l'acide pivalique sur la néroline* (II). — Un mélange de 8 g. de néroline II, 13 g. de chlorure stannique et 20 cm³ de nitrobenzène est introduit dans un ballon de 250 cm³ à 3 cols, muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre plongeant dans le mélange réactionnel et d'une ampoule à brome contenant 6 g. de chlorure d'acide pivalique dans 30 cm³ de nitrobenzène [Le chlorure de l'acide pivalique a été préparé selon la méthode de Brown ([35])]. On ajoute lentement une petite portion de chlorure d'acide à la température ambiante puis on refroidit dans la glace et l'addition est poursuivie peu à peu tout en agitant mécaniquement. A la fin de l'addition on laisse revenir à la température ambiante ce qui demande environ 30 minutes. On laisse finalement reposer pendant 1 heure; puis on hydrolyse par la glace et l'acide chlorhydrique. La solution nitrobenzénique est décantée et lavée plusieurs fois à l'eau. Le nitrobenzène est évaporé sous pression réduite et après rectification sous vide, on recueille une fraction

([35]) Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1325.

de tête essentiellement constituée de néroline et finalement une fraction E_{14} : 180°-210° pesant 1,5 g. Après traitement par le noir animal dans le méthanol on recueille la (méthoxy-2' naphtyl-6')-1 diméthyl-2.2 propanone-1 (V) pure F : 82°-83° ne donnant pas de dépression du point de fusion avec les échantillons préparés plus loin par d'autres méthodes.

Anal. : Tr. o/o : C, 79,1 ; H, 7,5. — Calc. pour $C_{16}H_{18}O_2$: C, 79,3; H, 7,5.

L'oxime préparée de la manière habituelle par chauffage avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'acétate de sodium dans l'éthanol aqueux cristallise de l'éthanol. F : 212°.

Anal. : Tr. o/o : C, 74,9; H, 7,4. — Calc. pour $C_{16}H_{19}O_2N$: C, 74,7 ; H, 7,4.

(β-naphtyl)-1 diméthyl-2.2 propanone-1 (XI). — *Par action du chlorure de tertiobutyle magnésium sur le cyano-2 naphtalène* (X).

Une solution de Grignard est préparée selon *Organic Syntheses* ([36]) à partir de 3 g. de magnésium, 14 g. de chlorure de butyle tertiaire [préparé selon *Organic Syntheses* ([37])] et 50 cm³ d'éther anhydre. Après addition de 10 g. de cyano-2 naphtalène (X), on distille l'éther tout en ajoutant progressivement 40 cm³ de toluène sec. Puis la température du ballon est maintenue à 120° au bain d'huile pendant 4 heures. Après hydrolyse par la glace et l'acide chlorhydrique la phase aqueuse est décantée et épuisée 2 fois à l'éther. Les portions organiques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur SO_4Na_2 anhydre et évaporées. Le résidu distille sous forme d'une huile épaisse 6 g. E_{15} : 170°-180° constituée d'un mélange de nitrile de départ et de la cétone cherchée. 3 g. de ce mélange sont chauffés à reflux pendant 1 heure avec 6 g. de réactif T de Girard ([31]), 6 cm³ d'acide acétique et 60 cm³ d'éthanol absolu. Puis on verse dans 150 cm³ d'eau glacée contenant 45 cm³ de soude 2N. La portion non cétonique est épuisée 2 fois à l'éther. La phase aqueuse, acidifiée par 15 cm³ d'acide chlorhydrique concentré est abandonnée pendant la nuit à la température du laboratoire. Après extraction double à l'éther, lavages à l'eau, séchage sur SO_4Na_2 et évaporation du solvant on isole 800 mg. de portion cétonique E_{13} : 175° qui cristallise du méthanol dilué pour donner la (β-naphtyl)-1 diméthyl-2.2 propanone-1 (XI) pure F : 63°-64°.

Anal. : Tr. o/o : C, 84,5 ; H, 7,7. — Calc. pour $C_{15}H_{16}O$: C, 84,9 ; H, 7,6.

L'oxime préparée de la manière habituelle cristallise de l'éthanol et fond à 227° [Volmar ([32]) donne F : 193°-194°].

Anal. : Tr. o/o : N, 6,6. — Calc. pour $C_{15}H_{17}ON$: N, 6,2.

([36]) *Organic Syntheses.*
([37]) *Organic Syntheses.*

(Méthoxy-2' naphtyl-6')-1 diméthyl-2.2 propanone-1 (V). — Seconde méthode. — *Action du chlorure de tertiobutyle magnésium sur la 2-cyanonéroline* (III). — Faisant agir, selon le mode opératoire précédent, 9 g. de méthoxy-2 cyano-6 naphtalène (III) sur une solution de Grignard préparée à partir de 3 g. de magnésium, 14 g. de chlorure de butyle tertiaire et 50 cm³ d'éther anhydre, on obtient 6 g. de cétone impure $E_{0,5}$: 185°-190°.

3 g. de ce produit sont traités par 5 g. de réactif T de Girard, 5 cm³ d'acide acétique et 50 cm³ d'éthanol absolu. On peut ainsi isoler avec un mauvais rendement la fraction cétonique qui cristallise du méthanol en belles paillettes fusibles à 83°-84° ne donnant pas de dépression du point de fusion avec les échantillons de (méthoxy-2' naphtyl-6')-1 diméthyl-2.2 propanone-1 (V), préparée par ailleurs. En chauffant 1 heure à reflux 3 g. du produit brut de la réaction ($E_{0,5}$: 185°-190°) avec 1 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine, 1,1 g. d'acétate de sodium, 5 cm³ d'eau et 15 cm³ d'éthanol on peut isoler avec un meilleur rendement l'oxime (1,6 g.) qui cristallise de l'éthanol F : 212°. Cette oxime peut être hydrolysée par chauffage à reflux avec l'acide chlorhydrique concentré pour donner avec un mauvais rendement la cétone V, F : 81°-82°.

(Méthoxy-2' naphtyl-6')-1 méthyl-2 propanone-1 (Isobutyryl-néroline) (IV). — Première méthode. — Par condensation du chlorure d'isobutyryle sur la néroline en présence de chlorure d'aluminium dans le nitrobenzène on obtient selon les données expérimentales de Haworth et Sheldrick, l'isobutyryl néroline, F : 57°-58°.

Seconde méthode. — *Méthylation de la propionyl-néroline* (I). — Une solution de butylate tertiaire de potassium préparée à partir de 5,2 g. de potassium, 45 cm³ d'alcool butylique tertiaire et 6 cm³ de toluène anhydre est mécaniquement agitée et additionnée de 14 g. de propionyl-néroline (I). On chauffe 15 minutes à reflux, puis après refroidissement on ajoute peu à peu 25 g. d'iodure de méthyle en refroidissant dans la glace. La réaction est terminée par un chauffage à reflux de 1 heure. L'alcool butylique est ensuite distillé au bain-marie. Le résidu est repris à l'eau et épuisé 3 fois à l'éther. On lave à l'eau, avec une solution aqueuse d'hyposulfite de sodium puis à l'eau. On sèche sur SO_4Na_2 anhydre et évapore le solvant.

Le résidu distillé sous vide donne 11 g. de produit brut E_{15} : 213°-214° qui cristallise du méthanol dilué pour donner 9 g. de beaux cristaux F : 52°-54°. Une seconde cristallisation donne finalement environ 6 g. de (méthoxy-2' naphtyl-6')-1 méthyl-2 propanone pure (IV) F : 56°-57° ne donnant pas de dépression du point de fusion avec l'échantillon, F : 57°-58°, préparé selon la première méthode ci-dessus.

(Méthoxy-2' naphtyl-6')-1 diméthyl-2.2 propanone-1 (V). — Troisième méthode. — *Méthylation de l'isobutyryl-néroline* (IV). — 2,25 g. d'amidure de sodium à 60 o/o sont placés sous 25 cm³ de xylène anhydre dans un ballon de 250 cm³ à trois cols muni d'un agitateur mécanique à joint de mercure, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à reflux. Après addition d'une solution de 7 g. d'isobutyryl-néroline (IV) dans 50 cm³ de xylène anhydre, on chauffe à reflux au bain d'huile jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque, ce qui demande environ 90 minutes. La solution refroidie et mécaniquement agitée est progressivement additionnée de 4 cm³ d'iodure de méthyle. L'agitation est poursuivie pendant 2 heures à la température ambiante — on termine par un chauffage à reflux au bain d'huile pendant 1 heure. Après refroidissement, on jette dans l'eau et après décantation, la phase aqueuse est épuisée à l'éther. Les portions organiques réunies sont lavées à l'eau, avec une solution aqueuse d'hyposulfite de sodium puis à l'eau. On sèche sur SO_4Na_2 et évapore les solvants. Le résidu distillé sous vide pour donner 4 g. de cétone brute $E_{0,5}$: 180°-185° qui cristallise du méthanol pour donner 3 g. de belles paillettes fusibles à 79°-81°. Un petit échantillon est recristallisé pour donner la (méthoxy-2' naphtyl 6')-1 diméthyl-2.2 propanone-1 (V) pure F : 82°-83° ne donnant pas de dépression avec les échantillons préparés par les autres méthodes ci-dessus.

Diméthyl-2.2 (méthoxy-2' naphtyl-6')-3 pentanol-3 (VI). — Une solution de 2,25 g. de (méthoxy-2' naphtyl-6')-1 diméthyl-2.2 propanone-1 (V) dans 20 cm³ de benzène anhydre est ajoutée à une solution refroidie de Grignard préparée à partir de 300 mg. de magnésium, 1 cm³ d'iodure d'éthyle et 25 cm³ d'éther anhydre. La réaction est terminée par un chauffage à reflux au bain-marie pendant 2 heures. On hydrolyse par une solution glacée de chlorure d'ammonium dans l'eau. Après décantation, la phase aqueuse est épuisée 3 fois à l'éther. Les portions organiques réunies sont lavées à l'eau avec une solution diluée d'hyposulfite de sodium puis à l'eau. On sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. Le résidu est traité par le noir animal dans le méthanol chaud. On filtre et après dilution ménagée à l'eau, on recueille 1,8 g. de diméthyl-2.2 (méthoxy-2' naphtyl-6')-3 pentanol-3 (VI) sous forme de belles aiguilles fusibles à 111°-112°. Une seconde cristallisation permet de stabiliser le point de fusion à 113°-114°.

Anal. : Tr. o/o : C, 78,9 ; H, 8,5. — Calc. pour $C_{18}H_{24}O_2$: C, 79,4 ; H, 8,9.

Diméthyl-2.2 (méthoxy-2' naphtyl-6')-3 pentène-3 (VII). — Première méthode. — 1,5 g. de diméthyl-2.2 (méthoxy-2' naphtyl-6')-3 pentanol-3 (VI) brut sont chauffés avec 15 cm³ d'acide formique à 98 o/o au bain-marie pendant 2 h. 1/2. Le mélange hétérogène obtenu

est jeté dans l'eau et épuisé à l'éther. On lave à l'eau, avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, puis à l'eau. On sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. Le résidu est distillé sous vide poussé (0,1 mm.), en chauffant avec un bain métallique dont la température est élevée jusqu'à 240°. On recueille environ 400 mg. de diméthyl-2.2 méthoxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentène-3 (VII) brut qui est purifié par cristallisation dans l'éthanol. Les aiguilles obtenues sont fusibles à 107°-108° et donnent une dépression de point de fusion avec le carbinol (VI).

Anal. : Tr. o/o : C, 84,5 ; H, 8,3. — Calc. pour $C_{18}H_{22}O$: C, 85,0 ; H, 8,7.

Seconde méthode. — Une solution de 2 g. de diméthyl-2.2 (méthoxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentanol-3 (VI) brut dans 15 cm³ de toluène est refroidie dans la glace et saturée d'acide bromhydrique gazeux ; ce qui demande environ 30 minutes. On laisse reposer pendant la nuit à la température ambiante. Le lendemain, la phase toluénique est lavée 2 fois à l'eau, puis chauffée 1 heure à reflux au bain d'huile avec 15 cm³ de pyridine. Après refroidissement, on jette dans l'eau et extrait deux fois à l'éther. Les solutions organiques réunies sont lavées à l'acide chlorhydrique dilué puis à l'eau. On sèche sur SO_4Na_2 et évapore les solvants. Le résidu, après traitement par le noir animal, cristallise dans l'éthanol pour donner 800 mg. de diméthyl-2.2 (méthoxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentène-3 (VII) sous forme de belles aiguilles fusibles à 108° ne donnant pas de dépression du point de fusion avec l'éthylénique obtenu plus haut par action de l'acide formique.

Diméthyl-2.2 (méthoxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentane (VIII). — 450 mg. de diméthyl-2.2 (méthoxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentène-3 (VII) sont dissous dans 10 cm³ d'acide acétique et hydrogénés en présence de 150 mg. de platine d'Adams préalablement réduit. 38,5 cm³ d'hydrogène sont fixés pour 42 cm³ théoriques en environ 10 minutes. Le catalyseur est filtré et rincé plusieurs fois à l'éther. On jette dans l'eau, décante la phase éthérée qui est lavée au bicarbonate de sodium dilué puis à l'eau. On sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. On recueille avec un bon rendement le diméthyl-2.2 (méthoxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentane (VIII) qui cristallise du méthanol faiblement dilué F : 72°-73°.

Anal. : Tr. o/o : C, 84,3 ; H, 9,2. — Calc. pour $C_{18}H_{24}O$: C, 84,3 ; H, 9,4.

Diméthyl-2.2 (hydroxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentane (IX). — 200 mg. de diméthyl-2.2 (méthoxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentane (VIII) et 1 g. de chlorhydrate de pyridine sont chauffés pendant 2 heures à 190°-200°. Après refroidissement on reprend par l'eau. Le lendemain la masse cristalline est essorée et lavée soigneusement à l'acide chlorhydrique

dilué puis à l'eau. Après séchage et traitement par le noir animal dans le méthanol on recueille facilement le diméthyl-2.2 (hydroxy-2' naphtyl-6')-3 pentane (IX) sous forme de belles aiguilles F : 135°.

Anal. : Tr. o/o : C, 83,8 ; H, 8,7. — Calc. pour $C_{17}H_{22}O$: C, 84,2 ; H, 9,1.

CHAPITRE II

ACIDES β-NAPHTYL-PROPIONIQUES SUBSTITUÉS

Le présent chapitre a pour objet la préparation des trois acides VIII, IX et X qui sont tous les trois des acides β-naphtyl-propioniques, le dernier présentant une chaîne carbonée en pont entre les carbones situés en α et β par rapport au groupement carboxyle.

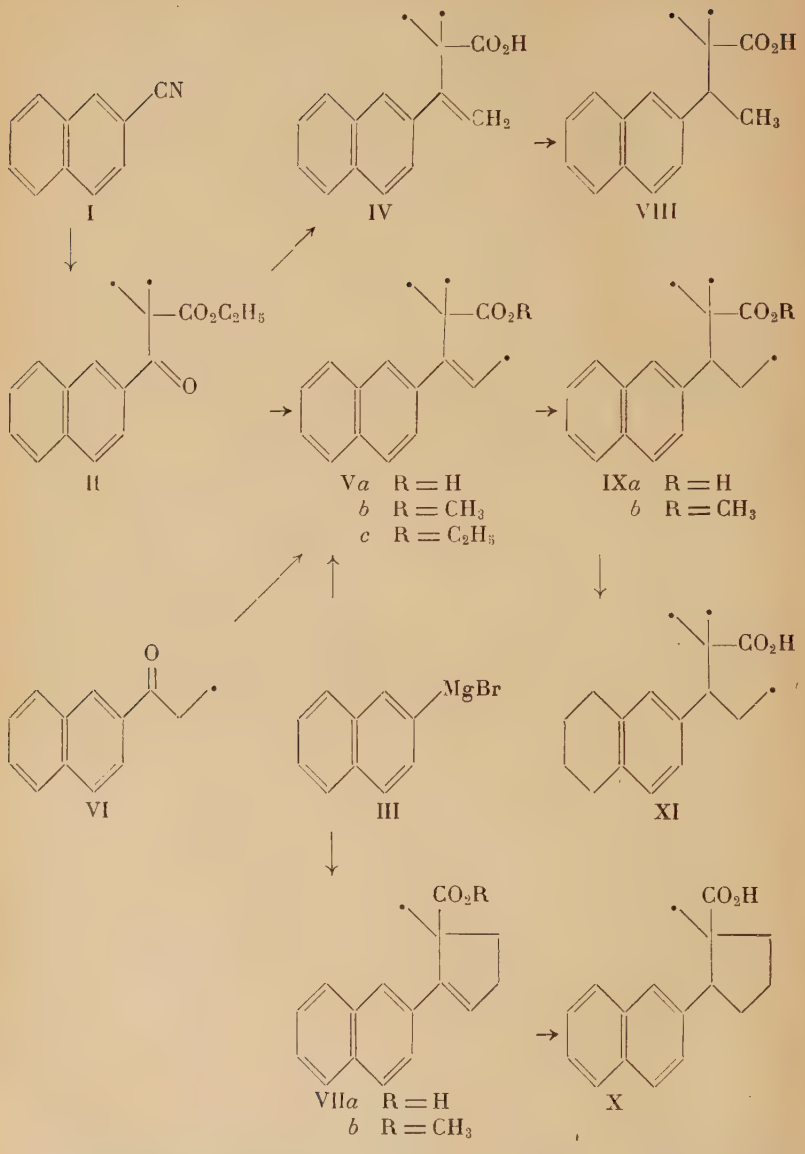
Trois procédés A, B et C ont été employés avec succès pour préparer les acides éthyléniques IV, V et VII, précurseurs. L'acide V, le plus important puisqu'il conduit par hydrogénation à l'acide IX d'une grande activité biologique, a été préparé par les trois méthodes. Les acides VIII et X n'ont été obtenus que par une seule méthode, différente pour chacun d'eux.

Procédé A. — Le propionyl-2 naphtalène VI réagit facilement selon Reformatsky avec le α-bromoisobutyrate d'éthyle ; la réaction se fait mieux en présence de zinc (alors que le magnésium est préférable dans le cas du méthoxy-2 propionyl-6 naphtalène). Il n'est pas nécessaire d'isoler le β-hydroxy-ester attendu et cet alcool tertiaire est facilement déshydraté par action de l'acide formique en ester éthylénique (V*c*), dont la saponification conduit à l'acide (V*a*) F : 87°-88°. Son ester méthylique (V*b*), préparé par action du diazométhane fond à 61°.

Procédé B. — On sait que la réaction des nitriles sur certains bromoesters fournit des esters β-cétoniques. C'est la réaction de Blaise, étudiée récemment en détail par Horeau et Jacques [33].

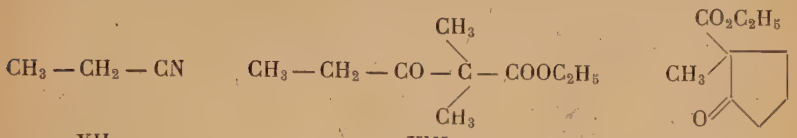
Nous avons ici réalisé avec succès l'action du cyano-2 naphtalène I sur le α-bromo-isobutyrate d'éthyle, en milieu benzénique et en présence de zinc, et obtenu le céto-ester II avec un bon rendement. Cet ester β-cétonique et αα-disubstitué n'est pas énolisable et l'action ménagée des organo-magnésiens ne touche que le groupement carbonyle : l'action du bromure d'éthyl-magnésium, suivie de déshydratation puis de saponification conduit à l'acide (V*a*) F = 87°-88°, identique à celui préparé selon le procédé A. La même suite de réac-

TABLEAU II



tions avec emploi d'iodure de méthyl-magnésium conduit à l'acide méthylénique IV, F = 89°-90°.

Procédé C. — La réaction de Blaise, indiquée dans le procédé B, a été aussi appliquée au propionitrile XII qui réagit avec le α-bromo-isobutyrate d'éthyle en présence de zinc pour donner avec



XII XIII XIV

un bon rendement le propionyl-diméthyl acétate d'éthyle XIII qui a déjà été obtenu par Von Auwers et Dersch ([38]) en méthylant le α-propionyl-propionate d'éthyle.

Cet ester β-cétonique XIII, non énolisable peut réagir aussi, en quantité calculée sur le bromure de β-naphtyl magnésium III, pour donner un alcool tertiaire non isolé, qui après déshydratation et saponification conduit encore, avec un mauvais rendement, à l'acide éthylénique (V*a*), F = 87°-88°, identique à ceux préparés par les procédés A et B.

Le même bromure de β-naphtyl-magnésium a été traité par le méthyl-1 cyclopentanone-2 carbonate d'éthyle ou méthyl-éther de Dieckmann XIV. Ici encore le carbinol formé n'a pas été isolé et sa déshydratation suivie de saponification a fourni l'acide cyclopenténique (VII*a*), F = 122°.

Hydrogénation des composés éthyléniques IV, V et VII. — Les doubles liaisons de ces divers composés se sont révélées plus ou moins faciles à hydrogéner catalytiquement. L'acide méthylénique IV est aisément réduit à l'état de sel de sodium dans l'eau par le nickel de Raney pour donner l'acide saturé VIII, F = 101°-102°. Par contre, les corps V et VII nécessitent un catalyseur puissant comme le platine de Vavon ou l'oxyde de platine d'Adams. L'agitation en atmosphère d'hydrogène d'une solution éthérée de l'ester méthylique (VII*b*) huileux, en présence de noir de platine de Vavon conduit après fixation d'une molécule d'hydrogène à l'ester saturé correspondant, non isolé. Une saponification consécutive donne le mélange des deux acides racémiques X, dont l'un a pu être séparé par cristallisation fractionnée et fond à 133°.

L'ester méthylique (V*b*) en solution dans l'éther anhydre se révéla également assez long à hydrogéner en présence de noir de platine de Vavon. L'ester saturé (IX*b*) ainsi obtenu fond à 72° et est saponifié en acide (IX*a*), F = 134°-135°. Le même acide peut être obtenu directement par hydrogénation de l'acide éthylénique lui-même (V*a*) en solution dans l'acide acétique et en présence d'oxyde de platine

([38]) Von Auwers et Dersch, *Ann.*, 1928, 462, 119.

d'Adams. Seulement, l'absorption d'hydrogène étant, ici, beaucoup plus rapide, il faut prendre la précaution d'arrêter l'hydrogénation juste après fixation d'une molécule de gaz. Autrement si l'hydrogénation était poussée à fond, le cycle serait attaqué et on obtiendrait l'acide tétralinique XI qui sera étudié en détail dans le chapitre IV.

Partie expérimentale.

Propionyl-2 naphtalène (VI). — Première méthode. — On fait agir selon Barbot ([39]) le chlorure de propionyle sur la tétraline en présence de chlorure d'aluminium. Le tétrahydro-1-2-3-4 propionyl-6 naphtalène qui est ainsi obtenu avec un bon rendement est ensuite déshydrogéné par le soufre à 220°; le propionyl-2 naphtalène est finalement distillé sous vide $E_{13} = 176°\text{-}178°$, puis purifié par cristallisation dans l'éthanol $F = 59°$.

Seconde méthode. — On peut faire agir directement le chlorure de propionyle sur le naphtalène selon le mode opératoire suivant :

Une solution de 26 g. de naphtalène et de 19 g. de chlorure de propionyle dans 150 cm³ de nitrobenzène est refroidie dans le mélange glace-sel. On ajoute peu à peu et en agitant mécaniquement 45 g. de chlorure d'aluminium. A la fin de l'addition, qui demande une trentaine de minutes, on laisse revenir progressivement à la température ambiante puis on laisse reposer pendant 24 heures. On hydrolyse finalement par 300 g. de glace et 40 cm³ d'acide chlorhydrique. La phase nitrobenzénique est lavée à l'eau et décantée. Le nitrobenzène est évaporé sous pression réduite et le résidu est rectifié sous vide. La fraction $E_{17} = 182°\text{-}185°$ est recristallisée dans l'alcool, on obtient ainsi de 18 à 20 g. de cétone $F = 56°$ qui doit être purifiée par une seconde recristallisation dans le méthanol ($F = 58°\text{-}58°5$).

Diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentène-3 oïque (Va). — Première méthode. — *Action du bromo-isobutyrate d'éthyle sur le propionyl-2 naphtalène selon Reformatsky.* — Une solution de 11,5 g. de propionyl-2 naphtalène et de 18,4 g. de bromo-isobutyrate d'éthyle dans 40 cm³ d'éther et 50 cm³ de benzène anhydres est chauffée en présence de 6 g. de zinc en planures activé par une trace de chlorure mercurique. La réaction démarre rapidement et se maintient pendant une dizaine de minutes, puis est terminée par un chauffage à reflux au bain-marie pendant 1 heure. Le mélange réactionnel est hydrolysé par une solution glacée de 15 cm³ d'acide sulfurique concentré dans 100 cm³ d'eau. On décante, lave à l'eau, CO_3Na_2 10 o/o puis à l'eau.

([39]) Barbot, *Bull. Soc. Chim.*, 1930 [4], 47, 1320.

On sèche sur SO_4Na_2 et évapore les solvants. La résine résiduelle est déshydratée par chauffage pendant 2 heures au bain-marie avec 40 g. d'acide formique à 98 o/o. L'acide formique est évaporé puis l'ester oléfinique est saponifié par chauffage à reflux pendant 1 heure avec 20 cm³ de lessive de soude à 36° Bé et 50 cm³ de méthoxy-2 éthanol. On étend à l'eau, extrait 2 fois à l'éther les portions neutres. Après acidification par 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, l'acide brut est épuisé à l'éther et lavé à l'eau. On sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. On recueille ainsi 8 g. de produit huileux qui cristallise de l'éthanoïque dilué pour donner 5,5 g. de diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentène-3 oïque pur (V*a*), F = 85°-86°. Un petit échantillon est recristallisé pour stabiliser le point de fusion à 87°-88°.

Anal. : Tr. o/o : C, 80,2 ; H, 6,9. — Calc. pour $C_{17}H_{18}O_2$: C, 80,3 ; H, 7,1.

Diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentène-3 oate de méthyle (V*b*). — Par action d'une solution éthérée de diazométhane sur une solution éthérée de diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentène-3 oïque (V*a*), on obtient une solution de l'ester méthylique qui est lavée à l'eau acétique, au carbonate de sodium dilué, puis à l'eau. On sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. Après traitement dans le méthanol dilué, on recueille le diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentène-3 oate de méthyle sous forme de beaux cristaux fusibles à 61°.

Anal. : Tr. o/o : C, 80,5 ; H, 7,5. — Calc. pour $C_{18}H_{20}O_2$: C, 80,5 ; H, 7,5.

Cyano-2 naphtalène (I). — Selon les indications de McRae ([40]) adaptées par Goldstein et Chatellain ([41]), la β-naphtylamine est diazotée puis traitée par une solution de nitrate de nickel et de cyanure de potassium dans l'eau sodique. On recueille le cyano-2 naphtalène avec un rendement avoisinant 50 o/o. E_{13} = 165°-166°. Le nitrile est purifié par recristallisation dans le méthanol dilué F = 62°-63°.

Diméthyl-2-2 oxo-3 (β-naphtyl)-3 propanoate d'éthyle (II) (β-naphtoyl-diméthylacétate d'éthyle). — Une solution de 7,5 g. de cyano-2 naphtalène (I) et de 19 g. de α-bromoisobutyrate d'éthyle dans 150 cm³ de benzène anhydre est chauffée en présence de 7 g. de zinc en planures activé par une trace de chlorure mercurique. Au bout d'un certain temps, la réaction démarre, puis après ralentissement est terminée par un chauffage à reflux de 45 minutes. Après refroidissement, la solution benzénique rouge sang est agitée pendant 1 heure avec une solution glacée de 10 cm³ d'acide sulfurique concentré dans 200 cm³ d'eau. La couche organique jaune limpide est décantée, lavée

([40]) Mc Rae, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 4551.
([41]) Goldstein et Chatellain, *Helv. Chim. Acta*, 1934, 17, 1481.

deux fois à l'eau, séchée sur SO_4Na_2 et évaporée. La distillation sous vide du résidu donne 6 g. de diméthyl-2-2 oxo-3 (β-naphtyl)-3 propanoate d'éthyle pur. $E_{14} = 204°$, $E_{0,3} = 155°$ se présentant sous forme d'une huile jaune pâle.

Anal. : Tr. o/o : C, 75,4 ; H, 6,9. — Calc. pour $C_{17}H_{18}O_3$: C, 75,5 ; H, 6,7.

Diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentène-3 oïque (V*a*). — Seconde méthode. — *Action du bromure d'éthyle-magnésium sur le β-naphtoyl di-méthyl-acétate d'éthyle* (II). — Une solution de 9 g. de β-naphtoyl-diméthyl-acétate d'éthyle (II) dans 40 cm³ de benzène sec est ajoutée peu à peu et en agitant à une solution glacée de Grignard préparée à partir de 1,04 g. de magnésium, 4,2 cm³ de bromure d'éthyle et 40 cm³ d'éther anhydre. A la fin de l'addition on laisse revenir à la température ambiante puis on termine par un chauffage à reflux de 45 minutes au bain-marie. Après refroidissement, on hydrolyse par une solution glacée de chlorure d'ammonium dans l'eau. Après décantation, la phase aqueuse est épuisée deux fois à l'éther. Les portions organiques réunies sont lavées deux fois à l'eau, séchées sur SO_4Na_2 et évaporées. Le résidu, essentiellement constitué de carbinol ester est déshydraté par 2 heures de chauffage au bain-marie avec 25 cm³ d'acide formique à 98 o/o. L'acide formique est évaporé sous pression réduite et le diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentène-3 oate d'éthyle (V*c*) distille sous forme d'une huile jaune pâle. $E_{15} = 200°$-$203°$ (7,8 g.).

3 g. de cet ester (V*c*) sont chauffés à reflux 1 heure avec 7,5 cm³ de soude 10N, et 15 cm³ de méthoxy-2 éthanol, et après traitement habituel, conduisent à 2,4 g. d'acide brut qui cristallise de l'acide acétique dilué pour donner le diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentène-3 oïque (V*a*) pur $F = 86°$-$87°$ ne donnant pas de dépression du point de fusion avec l'échantillon préparé plus haut.

Diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 butène-3 oïque (IV). — On fait agir, selon un procédé opératoire analogue au précédent une solution de 5,4 g. de β-naphtoyl-diméthyl-acétate d'éthyle (II) sur une solution glacée de Grignard préparée à partir de 0,6 g. de magnésium, 2 cm³ d'iodure de méthyle et 30 cm³ d'éther anhydre. Le carbinol ester obtenu est déshydraté par chauffage au bain-marie pendant 2 heures avec 15 g. d'acide formique à 98 o/o. L'acide formique est évaporé sous pression réduite et le résidu est directement saponifié par chauffage à reflux pendant 1 heure, avec 10 cm³ de soude 10N et 20 cm³ de méthoxy-2 éthanol. Après traitement habituel on recueille 4,2 g. d'acide brut qui est purifié par cristallisation dans le méthanol dilué pour donner le diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 butène-3 oïque (IV) sous forme de fines aiguilles soyeuses fusibles à 89°-90°.

Anal. : Tr. o/o : C, 79,4 ; H, 6,5. — Calc. pour $C_{16}H_{16}O_2$: C, 80,0 ; H, 6,7.

Propionyl-diméthyl-acétate d'éthyle (XIII). — Une solution de 11 g. de propionitrile et de 59 g. de α-bromo-isobutyrate d'éthyle dans 250 cm³ de benzène sec est chauffée en présence de 20 g. de zinc en planures activé par une trace de chlorure mercurique. La réaction démarre immédiatement et doit être ralentie par un refroidissement extérieur. Quand la réaction est calmée on termine par un chauffage à reflux pendant 15 minutes. Après refroidissement, le mélange réactionnel est hydrolysé par agitation pendant 1 heure avec une solution glacée de 20 cm³ d'acide sulfurique concentré dans 400 cm³ d'eau. La phase benzénique est décantée et lavée trois fois à l'eau. On sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. Le résidu est rectifié sous pression réduite et donne 28 g. de propionyl-diméthylacétate d'éthyle (XIII). $E_{48} = 103°$-$105°$.

Diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentène-3-oïque (Va). — Troisième méthode. — *Action du bromure de β-naphtyl-magnésium sur le propionyl-diméthylacétate d'éthyle.* — 1,45 g. de magnésium sont traités par une solution de 0,8 cm³ de bromure d'éthyle dans 15 cm³ d'éther anhydre puis la réaction est achevée par un court chauffage au bain-marie. Le magnésium ainsi activé est décanté, lavé plusieurs fois à l'éther anhydre et est recouvert de 10 cm³ d'éther sec auquel on a ajouté un cristal d'iode. On introduit une petite portion d'une solution de 9,5 g. de bromo-2 naphtalène dans 50 cm³ d'éther sec. Au bout d'une dizaine de minutes de chauffage et d'agitation mécanique, la réaction démarre et on ajoute alors peu à peu le reste de la solution de bromonaphtalène, tout en maintenant le ballon dans un bain d'eau tiède. A la fin de l'addition, on chauffe encore une heure à reflux, puis 10 cm³ de toluène anhydre sont ajoutés afin d'homogénéiser la solution fortement colorée en brun. On refroidit dans la glace et tout en agitant mécaniquement, on ajoute rapidement une solution de 8,5 g. de propionyl-diméthylacétate d'éthyle dans 20 cm³ de toluène sec.

On observe une réaction violente, suivie de décoloration et formation de deux couches. Le mélange est finalement chauffé à reflux pendant 30 minutes, refroidi et hydrolysé par une solution de 20 g. de $ClNH_4$ dans 100 cm³ d'eau. Après décantation, la phase aqueuse est épuisée deux fois à l'éther. Les solutions organiques réunies sont lavées à l'eau, séchées et évaporées, abandonnant un résidu qui est chauffé 1 heure au bain-marie avec 50 g. d'HCO_2H à 98 o/o. Après évaporation de l'acide formique sous vide, le résidu est saponifié par chauffage à reflux pendant 45 minutes avec 15 cm³ de NaOH 10N et 30 cm³ de 2-méthoxyéthanol. On reprend à l'eau, et filtre la portion insoluble. Le filtrat est épuisé deux fois à l'éther acidifié par 25 cm³ d'HCl concentré puis extrait deux fois à l'éther. Après lavage à l'eau, séchage sur SO_4Na_2 et évaporation, on obtient un acide brut pesant

1,7 g. qui est recristallisé deux fois de l'acide acétique dilué, et donne environ 500 mg. de diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentène-3 oïque F = 87°-88° ne donnant pas de dépression du point de fusion avec les autres échantillons.

Titrage acidimétrique. — Tr. : 255. — Calc. pour $C_{17}H_{18}O_2$: 254,3.

Acide méthyl-1 (β-naphtyl)-2 cyclopentène-2 carbonique (VIIa). — Une solution éthéro-toluénique de bromure de β-naphtyl-magnésium est préparée à partir de 2,04 g. de magnésium, 15,5 g. de bromo-2 naphtalène, 50 cm³ d'éther anhydre et 10 cm³ de toluène sec selon le procédé employé pour la préparation du diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentène-3 oïque (voir plus haut). Cette solution de Grignard refroidie dans la glace est rapidement additionnée d'une solution de 12,7 g. de méthyl-1 cyclopentanone-2 carbonate d'éthyle dans 20 cm³ de toluène sec. Une réaction violente s'ensuit avec décoloration et formation de deux couches. La réaction est achevée par un chauffage à reflux de 30 minutes. Après hydrolyse par une solution glacée de chlorure d'ammonium dans l'eau on décante et la phase aqueuse est épuisée deux fois à l'éther. Les portions organiques réunies sont lavées à l'eau, séchées et évaporées, abandonnant un résidu qui est déshydraté par chauffage d'une heure au bain-marie avec 60 g. d'acide formique à 98 o/o. Après évaporation de l'acide formique sous pression réduite, le résidu est saponifié par 20 cm³ de soude 10N et 40 cm³ de méthoxy-2 éthanol pendant 45 minutes à reflux. On reprend à l'eau et filtre la partie insoluble. Le filtrat est épuisé deux fois à l'éther, chauffé quelque temps à l'ébullition avec une pincée de noir animal, filtré et finalement acidifié par 25 cm³ d'HCl concentré. L'huile ainsi obtenue se prend rapidement en une masse cristalline qui est pulvérisée, essorée et lavée à l'eau. Après séchage l'acide brut pèse 5 g. et après deux recristallisations dans le méthanol dilué donne 2,5 g. d'acide méthyl-1 β-naphtyl-2 cyclopentène-2 carbonique pur F = 122°.

Dosage acidimétrique : Tr. : 253,1. — Calc. $C_{17}H_{16}O_2$: 252,3.

Anal. : Tr. o/o : C, 80,4 ; H, 6,1. — Calc. pour $C_{17}H_{16}O_2$: C, 80,9 ; H, 6,4.

Diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 butanoïque (VIII). — 2 g. de diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 butène-3 oïque (IV) sont dissous dans 30 cm³ d'eau contenant 1,5 cm³ de lessive de soude à 36° Bé, et sont hydrogénés en présence de 2 g. de nickel de Raney. Un peu moins de la théorie se fixe en une vingtaine de minutes. Le catalyseur est filtré et rincé trois fois à l'eau tiède. La solution alcaline est acidifiée et extraite deux fois à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'acide chlorhydrique dilué puis à l'eau. On sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. Le résidu pesant 1,85 g. se prend lentement en masse et

cristallise du méthanol dilué pour donner le diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 butanoïque pur (VIII) F = 101°-102°.

Anal. : Tr. o/o : C, 78,9 ; H, 7,6. — Calc. pour $C_{16}H_{18}O_2$: C, 79,3 ; H, 7,5.

Acide méthyl-1 (β-naphtyl)-2 cyclopentane carbonique (X). — Une solution éthérée de 2,5 g. d'acide méthyl-1 (β-naphtyl)-2 cyclopentène-2 carbonique (VII*a*) est traitée par le diazométhane. Après traitement habituel, l'ester méthylique se présente sous forme d'une huile transparente pesant 2,3 g. refusant de cristalliser. Cet ester est dissous dans 30 cm³ d'éther et est hydrogéné en présence de noir de platine de Vavon. La théorie est rapidement fixée en environ 45 minutes. Le catalyseur est filtré et rincé plusieurs fois à l'éther. Après évaporation du solvant, la résine résiduelle est saponifiée par chauffage à reflux pendant 30 minutes avec 5 cm³ de soude 10N, et 10 cm³ de méthoxy-2 éthanol. La portion acide, isolée de la manière habituelle pèse 1,9 g. et donne, après traitement par le méthanol dilué, 1,5 g. d'acide F = 104°-110° qui est le mélange des deux acides méthyl-1 (β-naphtyl)-2 cyclopentane carboniques (X) racémiques, dont l'un a été isolé au bout de 8 recristallisations fractionnées et fond à 132°-133°.

Anal. : Tr. o/o : C, 80,0 ; H, 7,2. — Calc. pour $C_{17}H_{18}O_2$: C, 80,3 ; H, 7,1.

Diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentanoate de méthyle (IX*b*). — Une solution éthérée de 1,5 g. de diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentène-3 oate de méthyle (V*b*) est hydrogénée en présence de noir de platine de Vavon. Après fixation d'une molécule d'hydrogène, on isole facilement le diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentanoate de méthyle (IX*b*) qui cristallise du méthanol dilué en longues aiguilles soyeuses F = 71°.

Anal. : Tr. o/o : C, 79,7 ; H, 8,1. — Calc. pour $C_{18}H_{22}O_2$: C, 79,9 ; H, 8,2.

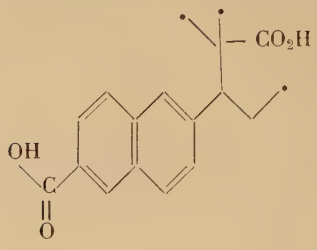
Diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentanoïque (IX*a*). — Première méthode. — La saponification dans les conditions habituelles de l'ester saturé précédent (IX*b*) conduit à un acide brut qui est purifié par deux recristallisations dans le méthanol dilué. Le diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentanoïque ainsi obtenu fond à 134°-135°.

Seconde méthode. — L'hydrogénation peut être effectuée sur le diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentène-3 oïque (V*a*) (5 g.) en solution dans 30 cm³ d'acide acétique et en présence de 750 mg. d'oxyde de platine d'Adams. Après fixation d'une molécule d'hydrogène en 50 minutes, le catalyseur est filtré, rincé à l'acide acétique. Les portions acétiques réunies sont diluées à l'eau et on peut recueillir le diméthyl-2-2 (β-naphtyl)-3 pentanoïque (IX*a*) cristallisé, F = 133°-134°.

Anal. : Tr. o/o : C, 79,2 ; H, 7,8. — Calc. pour $C_{17}H_{20}O_2$: C, 79,6 ; H, 7,8.

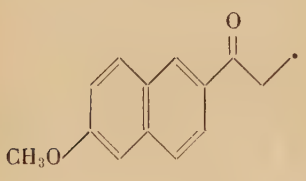
CHAPITRE III

PRÉPARATION DU DIMÉTHYL-2.2 CARBOXY-2′ NAPHTYL-6′)-3 PENTANOIQUE (XVIII)

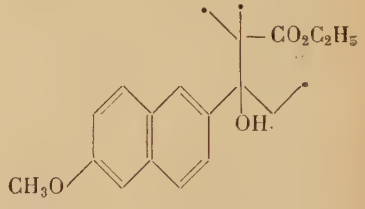


XVIII

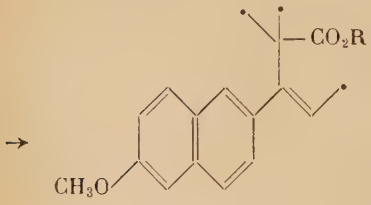
Le point de départ de la synthèse de ce diacide (XVIII) est l'acide méthyl-2 αα-diméthyl-β-éthyl allénolique V décrit par Jacques et



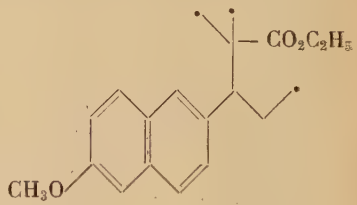
I



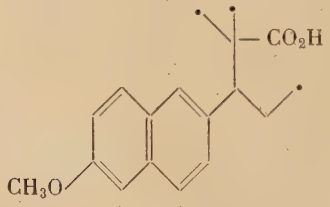
II



IIIa R = H
b R = C₂H₅



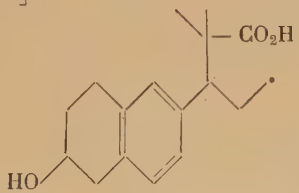
IV



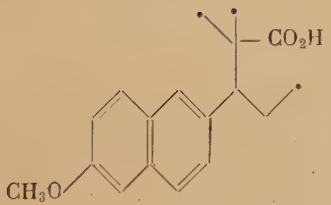
V

Horeau ([42]). Ces auteurs ont préparé cet acide V par une suite de réactions donnant un bon rendement global. L'action selon Reformatsky de l'α-bromoisobutyrate d'éthyle sur le méthoxy-2 propionyl-6 naphtalène I en présence de magnésium conduit au β-hydroxy-ester correspondant II qui est déshydraté en ester éthylénique (III*b*). Puis par hydrogénation catalytique en présence de noir de platine Vavon dans l'éther on parvient à l'ester saturé IV qui est finalement saponifié en acide méthyl-2 αα-diméthyl-β-éthyl allénolique V.

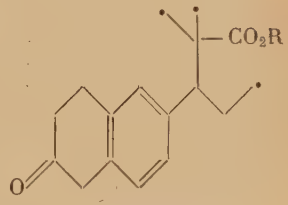
Nous avons remarqué qu'il n'était pas nécessaire d'isoler les intermédiaires II et III pour arriver à un rendement satisfaisant en acide V. Il suffit, en effet après déshydratation du carbinol ester II de saponifier directement en acide éthylénique III*a*. Puis l'hydrogénation catalytique de cet acide lui-même III*a* en solution dans l'acide acétique s'effectue rapidement en présence de platine d'Adams et conduit à l'acide saturé V, F = 138°-139° [Jacques et Horeau ([42]) donnent F = 139°-140°] :



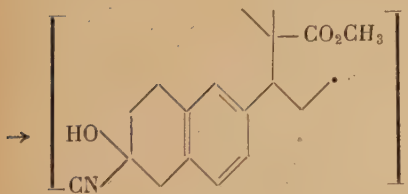
VIII



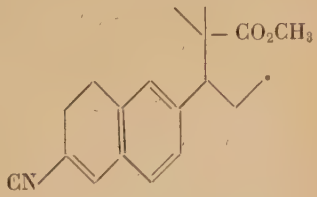
V



XIV*a* R = H
b R = CH_3

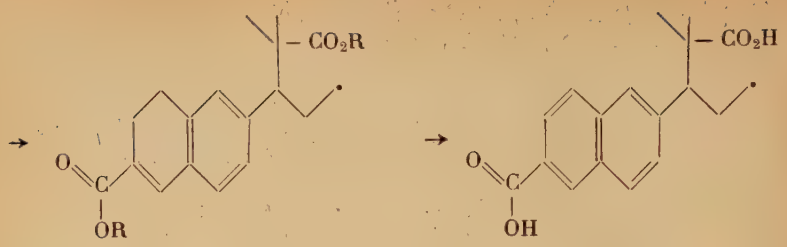


XV



XVI

([42]) Jacques et Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 15, 711.

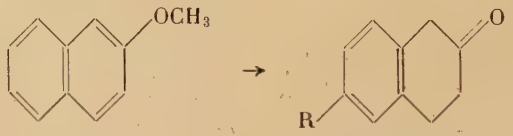


XVII*a* R = H
b R = CH_3

XVIII

Cet acide V, traité par le sodium et l'alcool, conduit avec un rendement satisfaisant à un acide cétonique de formule (XIV*a*), F = 119°-120°. Par action du diazométhane on obtient une cétone-ester (XIV*b*) huileuse, qui donne une semicarbazone F = 206°. La constitution de cet acide cétonique est vérifiée plus loin, dans le chapitre IV, par passage au carbinol acide correspondant VIII qui a été identifié avec un échantillon préparé par une autre méthode ([38]). Ce résultat confirme une méthode générale que Sir Robert Robinson ([25]) préconise pour réduire les éthers oxydes méthyliques du naphtalène en β-tétralones correspondantes. Cet auteur a, en effet, traité le méthoxy-2 naphtalène VI par le sodium et l'alcool pour obtenir la β-tétralone VII qui doit être purifiée par sa combinaison avec le bisulfite de sodium. On sait que les cétones cyclaniques se combinent aisément avec l'acide cyanhydrique pour donner les cyanhydrines correspondantes qui peuvent conduire, après déshydratation, à des nitriles éthyléniques. Miescher et Wieland ([24]) transforment ainsi, avec un bon rendement la méthoxytétralone X en nitrile éthylénique XI sans isoler la cyanhydrine intermédiaire.

Cette méthode a d'abord été expérimentée en vue d'essais préliminaires sur la β-tétralone plus accessible. Nous avons ainsi obtenu le nitrile éthylénique XII, F = 59°, non encore décrit ; dont la constitution est vérifiée par passage à l'acide dihydronaphtalénique XIII, F = 118°-119°, déjà préparé par Von Auwers ([43]) ainsi que par Weidlich ([44]) selon des méthodes différentes :



VI

VII R = H
X R = CH_3O

([43]) Von Auwers et Möller, *J. prakt. Chem.*, 109, 124.
([44]) Weidlich, *Ber.*, 1938, 71, 1201.

XII R = H
XI R = CH_3O

XIII

La cétone ester XIV*b*, traitée de la même manière par le cyanure de potassium dans le méthanol acétique conduit à la cyanhydrine ester XV, non isolée qui est déshydratée par l'oxychlorure de phosphore et la pyridine en nitrile ester éthylénique XVI huileux. Par saponification, on parvient aisément au diacide dihydronaphtalénique (XVII*a*), F = 219°, qui traité par le diazométhane donne le diester méthylique (XVII*b*) refusant de cristalliser. Ce diester (XVII*b*) est finalement déshydrogéné par le soufre à 220° puis saponifié en diacide cherché XVIII, F = 233°.

Partie expérimentale.

Diméthyl-2.2 (méthoxy-2' naphtyl-6')-3 pentène-3 oïque (acide méthyl-2 αα-diméthyl β éthylidène allenolique) (III*a*). — Selon les données expérimentales de Jacques et Horeau, on fait agir selon Reformatsky l'α-bromoisobutyrate d'éthyle sur le méthoxy-2 propionyl-6 naphtalène (ou propionyl néroline) I en présence de magnésium activé dans le mélange éther-benzène anhydre. Le carbinol ester brut, est déshydraté par chauffage au bain-marie avec de l'acide formique à 98 o/o. L'ester éthylénique brut obtenu est saponifié par la potasse dans le méthoxy-2 éthanol et on obtient l'acide (III*a*), F = 112°-115° avec un rendement satisfaisant.

Diméthyl-2.2 (méthoxy-2' naphtyl-6')-3 pentanoïque-(acide méthyl-2 αα-diméthyl β-éthyl allénolique) (V). — 10 g. de l'acide éthylénique (III*a*) en solution dans 50 cm³ d'acide acétique sont hydrogénés en présence de 1 g. d'oxyde de platine. Une molécule d'hydrogène théorique est rapidement fixée et après fixation du catalyseur, on dilue avec précaution par l'eau et on obtient du premier jet de beaux cristaux, F = 138°-139°.

Diméthyl-2.2 (tétrahydro-1'2'3'4' oxo-2' naphtyl-6')-3 pentanoïque (XIV*a*). — Une solution de 9 g. de diméthyl-2.2 (méthoxy-2' naphtyl-6')-3 pentanoïque V, dans 300 cm³ d'éthanol absolu est mécaniquement agitée et chauffée au bain d'huile à 110° ; 30 g. de sodium y sont ajoutés peu à peu. Le chauffage à reflux est maintenu jusqu'à dissolution complète du métal. Après refroidissement on ajoute 300 cm³ d'eau et aussi rapidement que possible 300 cm³ d'acide

chlorhydrique concentré. La solution orangée est ensuite chauffée pendant 15 minutes au bain-marie et est très agitée de temps à autre. Ce liquide jaune cuivre est refroidi et épuisé quatre fois à l'éther. La solution éthérée est lavée deux fois à l'eau et évaporée, abandonnant un résidu qui est agité pendant 2 heures avec 50 cm³ d'une solution concentrée de bisulfite de sodium. La masse colloïdale est essorée, dissoute dans l'eau et épuisée trois fois à l'éther. La solution aqueuse du composé bisulfitique est chauffée 15 minutes au bain-marie avec 10 cm³ d'HCl concentré. L'huile épaisse qui se sépare est extraite deux fois à l'éther, on lave à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 et évapore : 5,5 g. de dérivé cétonique sont ainsi obtenus et cristallisent dans l'éther-éther de pétrole pour donner le diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ oxo-2′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque pur (XIV*a*), F = 119°-120°.

Anal. : Tr. o/o : C, 74,7 ; H, 8,0. — Calc. pour $C_{17}H_{22}O_3$: C, 74,4 ; H, 8,1.

Semicarbazone de l'ester méthylique. — Par action d'une solution éthérée de diazométhane sur une solution éthérée de l'acide précédent (XIV*a*) on obtient, après traitement habituel l'ester méthylique (XIV*b*) refusant de cristalliser. Puis par action du chlorhydrate de semicarbazide dans le méthanol, on isole facilement la semicarbazone qui cristallise de l'éthanol F = 206°.

Anal. : Tr. o/o : N, 12,5. — Calc. pour $C_{19}H_{27}O_3N_3$: N, 12,2.

Tétrahydro-1.2.3.4 oxo-2 naphtalène (ou β-tétralone) (VII). — 32 g. de méthoxy-2 naphtalène (néroline) VI en solution dans 400 cm³ d'éthanol absolu sont traités par 40 g. de sodium, selon les données expérimentales de Sir Robert Robinson ([25]).

On isole, après purification par la combinaison avec le bisulfite de sodium, de 9 à 11 g. de β-tétralone pure VII. E_{10} = 129°-130°.

Dihydro-3.4 cyano-2 naphtalène (XII). — Une solution de 11 g. de β-tétralone VII dans 30 cm³ de méthanol est ajoutée à une suspension de 55 g. de cyanure de potassium pulvérisé dans 150 cm³ de méthanol. Après addition de 50 cm³ d'acide acétique la solution vire du bleu au rouge et est chauffée 25 minutes à reflux. On abandonne finalement pendant la nuit à la température ambiante. Le lendemain on verse dans 1 litre d'eau et extrait 3 fois à l'éther. On lave 3 fois à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 et évapore. Le résidu est additionné de 100 cm³ de pyridine sèche et de 30 cm³ d'oxychlorure de phosphore ; le mélange ainsi obtenu est chauffé 10 minutes à reflux. Après refroidissement, on verse peu à peu et en agitant sur 1 kg. de glace pilée contenant 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On épuise 4 fois à l'éther, lave soigneusement à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. Le résidu est ensuite distillé sous vide pour donner 8 g. de nitrile E_{12} = 161°-163° qui est finalement recristallisé du méthanol

dilué pour donner 6,5 g. de dihydro-3.4 cyano-2 naphtalène XII sous forme de beaux cristaux fusibles à 58°-59°.

Anal. : Tr. o/o : C, 85,4 ; H, 5,7 ; N, 9,3. — Calc. pour $C_{11}H_9N$: C, 85,1 ; H, 5,8 ; N, 9,0.

Dihydro-3.4 carboxy-2 naphtalène (XIII). — 3 g. de dihydro-3.4 cyano-2 naphtalène XII sont chauffés avec 6 cm³ de potasse 10N et 15 cm³ d'éthanol pendant 4 heures à reflux. Après refroidissement, on dilue à l'eau et extrait 2 fois à l'éther les portions neutres. Puis on acidifie par 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et on épuise de nouveau à l'éther. Après lavages à l'eau et séchage sur SO_4Na_2, on évapore le solvant et on recueille l'acide brut qui est recristallisé du méthanol dilué ou de l'acide acétique dilué pour donner 1,9 g. de dihydro-3.4 carboxy-2 naphtalène XIII sous forme de belles aiguilles fusibles à 117°-118°. Un petit échantillon est recristallisé en vue de stabiliser le point de fusion à 118°-119°. Von Auwers donne F = 119°-120° ([43]).

Diméthyl-2.2 (carboxy-2' dihydro-3'4' naphtyl-6')-3 pentanoïque (XVII). — 5 g. de diméthyl-2.2 (oxo-2' tétrahydro-1'2'3'4' naphtyl-6')-3 pentanoïque brut XIV, sont traités par une solution éthérée de diazométhane. L'ester méthylique huileux, isolé de la manière habituelle est dissous dans 50 cm³ de méthanol avec 11 g. de cyanure de potassium pulvérisé. La solution bleue ainsi obtenue, vire au rouge après addition de 10 cm³ d'acide acétique, et est chauffée à reflux pendant 30 minutes. On abandonne pendant la nuit à la température ambiante. Le lendemain on jette dans 250 cm³ d'eau, épuise 3 fois à l'éther, lave à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 anhydre et évapore. Le résidu noirâtre, essentiellement constitué de cyanhydrine est déshydraté par chauffage pendant 15 minutes à reflux avec 20 cm³ de pyridine sèche et 6 cm³ d'oxychlorure de phosphore. Après refroidissement, la pâte épaisse est versée peu à peu en agitant dans 300 g. de glace contenant 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Le nitrile est extrait plusieurs fois à l'éther, lavé à l'eau. Après séchage sur SO_4Na_2 et évaporation du solvant on recueille environ 5 g. d'une huile épaisse noire qui est dissoute dans 300 cm³ de tétrachlorure de carbone et adsorbée sur 150 g. d'alumine. L'élution se fait au tétrachlorure de carbone dont 750 cm³ donnent 800 mg. de produit et s'achève avec 600 cm³ de benzène donnant 1,2 g. ce qui fait un rendement de 2 g. de diméthyl-2.2 (cyano-2' dihydro-3'4' naphtyl-6')-3 pentanoate de méthyle huileux pur XVI.

800 mg. de ce nitrile ester, saponifié par chauffage à reflux pendant 2 heures avec 3 cm³ de potasse 10N et 6 cm³ de méthoxy-2 éthanol donnent après traitement habituel 600 mg. de diméthyl-2.2 (carboxy-2' dihydro-3'4' naphtyl-6')-3 pentanoïque pur, XVII, F = 219 qui cristallise dans l'éthanol dilué.

Anal. : Tr. o/o : C, 71,5 ; H, 7,4. — Calc. pour $C_{18}H_{22}O_4$: C, 71,5 ; H, 7,3.

Diméthyl-2.2 (carboxy-2' naphtyl-6')-3 pentanoïque (XVIII). — 1,2 g. de diméthyl-2.2 (carboxy-2' dihydro-3'4' naphtyl-6')-3 pentanoïque XVII, en solution dans l'éther, sont traités par une solution éthérée de diazométhane. Le diester méthylique huileux isolé de la manière habituelle est chauffé pendant 30 minutes à 220° avec 110 mg. de soufre. Puis on saponifie par chauffage à reflux pendant 45 minutes avec 4 cm³ de potasse 10N et 8 cm³ de méthoxy éthanol. Après traitement usuel et décoloration par le noir animal on isole facilement 650 mg. de diméthyl-2.2 (carboxy-2' naphtyl-6')-3 pentanoïque pur XVIII, F = 233° qui cristallise de l'éthanol dilué.

Dosage acidimétrique : Tr. : 305. — Calc. pour $C_{18}H_{20}O_4$: 300,3.

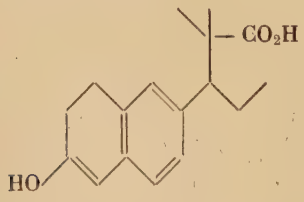
Anal. : Tr. o/o : C, 71,7 ; H, 6,9. — Calc. pour $C_{18}H_{20}O_4$: C, 72,0 ; H, 6,7.

CHAPITRE IV

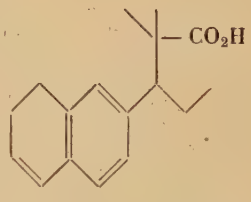
SATURATION PROGRESSIVE DU CYCLE A DANS LES SÉRIES ALLÉNOLIQUE ET DÉSOXYALLÉNOLIQUE

1) Préparation des dérivés dihydrogénés

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté, comme intermédiaire de synthèse une cétone acide, qui, écrite sous sa forme énolique II, peut être considérée comme un dérivé dihydrogéné de l'acide diméthyléthylallénolique lui-même I :



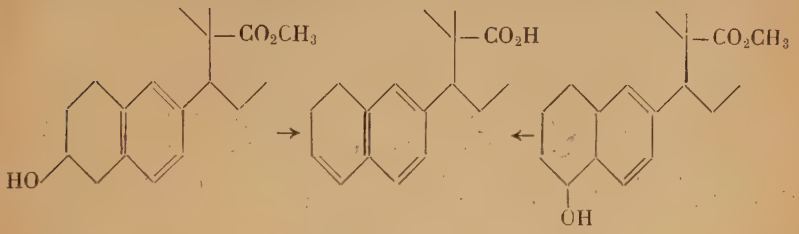
II



IV

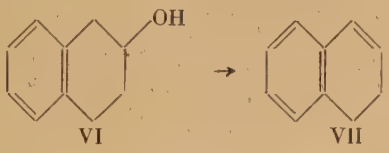
Un modèle dihydrogéné analogue IV, a également été préparé dans la série désoxyallénolique. Cet acide IV, F = 91°-92° a été obtenu par déshydratation et saponification du carbinol-ester V, de constitution certaine, et dont la préparation sera donnée plus loin, au cours de ce chapitre. Cette déshydratation peut se réaliser au moyen du bisulfate de potassium à 180° mais avec des rendements médiocres. Il est bien

préférable d'opérer au moyen de l'oxychlorure de phosphore dans la pyridine, de chromatographier l'ester éthylénique puis de saponifier.



V IV III

Cet acide éthylénique IV peut être obtenu aussi par déshydratation du carbinol ester III, qui sera étudié au cours du cinquième chapitre. La déshydratation du carbinol-ester V est à rapprocher du fait que Bamberger et Lodter ([45]), puis Straus et Lemmel ([46]) passent du tétralol VI au dihydro-1.2 naphtalène VII :



VI VII

2) Préparation des dérivés tétrahydrogénés

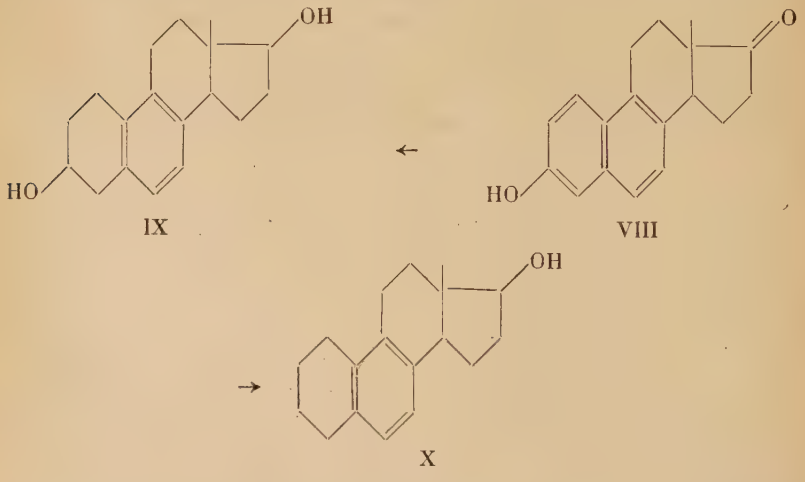
Un dérivé tétrahydrogéné de l'acide diméthyléthylallénolique I est le carbinol acide (V*a*), dont la déshydratation a conduit précédemment à l'acide dihydrogéné IV, et qui a été préparé selon deux procédés :

Premier procédé. — La réduction catalytique de la cétone acide II*a* en présence de nickel platiné en milieu légèrement alcalin, selon une méthode générale préconisée par Delépine et Horeau ([47]), conduit au carbinol acide (V*a*) qui cristallise avec une 1/2 molécule d'eau en courtes aiguilles fusibles à 101°-102° ([58]).

Second procédé. — On sait que les phénols peuvent être réduits catalytiquement en cyclohexanols correspondants. Nous avons donc agité en atmosphère d'hydrogène une solution de l'acide diméthyléthylallénolique I dans l'acide acétique en présence de platine d'Adams.

([45]) Bamberger et Lodter, *Ber.*, 1890, 23, 197.
([46]) Straus et Lemmel, *Ber.*, 1921, 54, 25.
([47]) Delépine et Horeau, *Bull. Soc. Chim.* 1937, 4, 31.

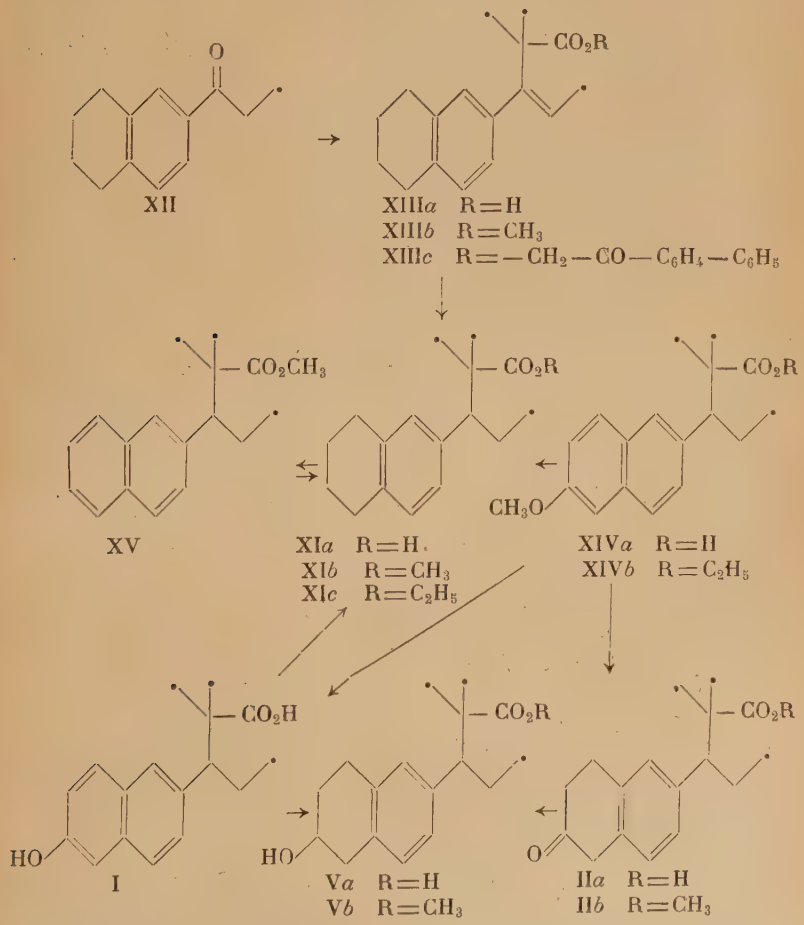
Cette hydrogénation se fait rapidement si on prend la précaution d'élever la température de l'appareil aux environs de 50°. Dans ces conditions, on parvient aisément à fixer en tout 3 molécules d'hydrogène et à isoler avec un rendement de 40 o/o un acide F = 113°-114°, ne contenant plus de groupement hydroxyle et auquel l'analyse assigne la formule $C_{17}H_{24}O_2$. Cet acide se révélera être l'acide tétralinique XI*a*, comme il sera démontré plus loin, au cours de ce même chapitre. Les eaux-mères de cristallisation de l'acide F = 113°-114° ont donné, après évaporation du solvant, un mélange d'acides qui est traité par le diazométhane. Si on soumet le mélange d'esters méthyliques ainsi obtenu, à une séparation chromatographique soigneuse sur alumine, on peut isoler dans les fractions éluées à l'éther et à l'acétate d'éthyle un ester dont la saponification conduit à un acide F = 102°-103° cristallisant avec 1/2 molécule d'eau et ne donnant pas de depression du point de fusion avec le carbinol acide (V*a*), obtenu précédemment à partir de la cétone acide II*a* ([58]). Cette identification montre que c'est bien le cycle porteur de l'hydroxyle qui a été réduit au cours de l'hydrogénation catalytique de l'acide phénol I, et confirme en même temps la structure de la cétone acide (II*a*) obtenue dans le troisième chapitre à partir de l'acide méthoxylé (XIV*a*). Marker et ses collaborateurs ([19]) ainsi que Ruzicka, Muller et Morgeli ([26]) ont aussi d'une manière analogue, réalisé l'hydrogénation catalytique du cycle phénolique de l'équilénine VIII, avec la réduction parallèle de la fonction cétone de manière à obtenir le diol IX, à côté d'un produit



ne contenant plus qu'un groupement hydroxyle auquel ils attribuent la structure X.

Dans notre cas, nous avions précédemment isolé du mélange

d'acides provenant de l'hydrogénation catalytique de l'acide phénol I, un acide F = 113°-114°. Sa constitution, répondant en toute vraisemblance à celle de la formule XI, fut vérifiée par la synthèse totale [48]. Partant du tétrahydro-1.2.3.4 propionyl-6 naphtalène (XII) sur lequel on fait agir, selon Reformatsky, l'α-bromoisobutyrate d'éthyle en présence de zinc, on obtient le β-hydroxy-ester correspondant, non isolé, qui est directement déshydraté puis saponifié en acide éthylénique (XIII*a*). F = 74°-75°. Le sel de sodium de cet acide réagit avec le bromure de paraphénylphénacyle pour donner l'ester correspondant (XIII*c*) qui fond à 110°. Par action du diazométhane, on peut

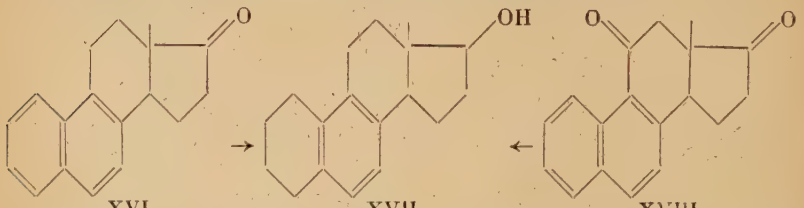


[48] Julia, Jacques et Horeau, *C. R.*, 1950, 230, 660.

obtenir aussi l'ester méthylique (XIII*b*) liquide $E_{12} = 185°$-$186°$, qui est hydrogéné en présence de platine d'Adams dans l'acide acétique en ester saturé (XI*b*) non isolé. Finalement, on obtient par saponification l'acide saturé (XI*a*) $F = 112°$-$113°$. Cet acide de synthèse, ne donnant pas de dépression du point de fusion avec l'acide tétralinique obtenu par hydrogénation de l'acide phénol I, cela montre une fois de plus que c'est bien le cycle porteur de l'hydroxyle phénolique qui est réduit au cours de l'hydrogénation.

Il devenait intéressant de voir si la méthylation de l'hydroxyle phénolique modifierait ou non le cours de l'hydrogénation. Aussi avons-nous expérimenté l'hydrogénation catalytique de l'ester méthoxylé XIV*b*, dans les mêmes conditions que pour l'acide phénol I, c'est-à-dire dans l'acide acétique en présence d'oxyde de platine. On parvient aisément, surtout en élevant la température de l'appareil vers 50°, à fixer 3 molécules d'hydrogène et à isoler un ester $E_{11} = 195°$-$198°$ dont la saponification conduit à un acide $F = 113°$-$114°$. Cet acide, ne donnant pas de depression du point de fusion avec l'acide (XI*a*), cela montre qu'ici, il y a eu aussi réduction du groupement méthoxyle avec saturation parallèle du cycle.

Finalement, on pouvait se demander, si l'hydroxyle, qu'il soit sous forme libre ou d'éther oxyde, jouait un rôle important dans la saturation catalytique du cycle porteur de cet hydroxyle, et quel serait, dans les mêmes conditions, le produit d'hydrogénation de l'ester naphtalénique XV. Cet ester XV absorbe facilement 2 molécules d'hydrogène et conduit après saponification, à un acide; $F = 113°$-$114°$, identique aux trois acides précédents (XI*a*). Ici encore, c'est bien le cycle A qui a été attaqué au cours de l'hydrogénation. Ce fait est à rapprocher d'un phénomène analogue signalé par Prelog et Fuehrer [13] qui hydrogènent la désoxyéquilénine XVI en carbinol XVII, ainsi que



XVI XVII XVIII

par Marker et Rohrmann [19] qui réduisent la dicétone XVIII en le même carbinol XVII. Ces résultats ont été confirmés par Ruzicka, Mueller et Moergeli [26].

Nous avons vérifié finalement que l'ester tétralinique (XI*c*) peut être déshydrogéné par le soufre à 220° pour donner après saponification un acide, dont l'ester méthylique, purifié par chromatographie, fond à 71° et ne donne pas de dépression du point de fusion avec un échantillon authentique de diméthyl-2.2 (β-naphtyl)-3 pentanoate de méthyle (XV).

Partie expérimentale.

Diméthyl-2.2 (dihydro-3'4' naphtyl-6')-3 pentanoïque (IV). — Première méthode. — 500 mg. de diméthyl-2.2 (tétrahydro-1'2'3'4' hydroxy-2' naphtyl-6')-3 pentanoate de méthyle (V*b*) sont chauffés pendant 1 heure avec 400 mg. de bisulfate de potassium pulvérisé, au bain métallique à 180°-185°. Après refroidissement, on reprend à l'eau et épuise à l'éther. On lave à l'eau, avec une solution de bicarbonate de sodium puis à l'eau. On sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. Le résidu est dissous dans 30 cm³ d'éther de pétrole et adsorbé sur 10 g. d'alumine. On élue par 150 cm³ d'éther de pétrole. Le solvant est évaporé et le résidu saponifié par chauffage à reflux pendant 45 minutes avec 1 cm³ de potasse 10N et 2 cm³ de méthoxy-2 éthanol. Après traitement habituel on isole 45 mg. de diméthyl-2.2 (dihydro-3'4' naphtyl-6')-3 pentanoïque (IV), F = 89°-91°. Une seconde recristallisation dans le méthanol dilué permet de stabiliser le point de fusion à 92°-93°.

Anal. : Tr. o/o : C, 78,7 ; H, 8,3. — Calc. pour $C_{17}H_{22}O_2$: C, 79,0 ; H, 8,6.

Seconde méthode. — 1,5 g. de carbinol ester (V*b*) est chauffé 45 minutes à reflux avec 10 cm³ de pyridine et 3 cm³ d'oxychlorure de phosphore. Après refroidissement, on jette dans l'eau glacée contenant 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On épuise à l'éther, lave à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. Le résidu est dissous dans 100 cm³ d'éther de pétrole et adsorbé sur 30 g. d'alumine. Après élution par 750 cm³ d'éther de pétrole et évaporation du solvant on saponifie par chauffage à reflux pendant 45 minutes avec 4 cm³ de potasse 10N et 8 cm³ de méthoxy-2 éthanol. Après traitement habituel on isole 600 mg. d'acide brut qui cristallise du méthanol dilué pour donner le diméthyl-2.2 (dihydro-3'4' naphtyl-6')-3 pentanoïque pur (IV), F = 90°-91° ne donnant pas de dépression du point de fusion avec l'échantillon obtenu dans la première méthode.

Diméthyl-2.2 (tétrahydro-1'2'3'4' hydroxy-2' naphtyl-6')-3 pentanoïque (V*a*). — Première méthode. — *A partir du diméthyl-2.2 (tétrahydro-1'2'3'4' oxo-2' naphtyl-6')-3 pentanoïque* (II*a*). — Une solution de 2 g. de cétone-acide (II*a*) dans 10 cm³ d'eau contenant 1 cm³ de lessive de soude à 36° Bé est hydrogénée en présence de 1 g. de nickel platiné [préparé selon Delépine et Horeau ([17])] ; 310 cm³ d'hydrogène sont fixés en 1 heure pour 350 cm³ théoriques. Le catalyseur est filtré et rincé plusieurs fois à l'eau. On acidifie par 5 cm³ d'acide acétique. Le carbinol-acide fortement coloré qui se sépare est extrait 2 fois à l'éther, lavé à l'acide chlorhydrique dilué puis à l'eau. La solution éthérée, séchée et évaporée abandonne 1,8 g. d'une huile

colorée en brun rouge qui cristallise de l'éthanol dilué. On purifie en traitant la solution éthanolique par le noir animal, filtrage et dilution ménagée à l'eau. On obtient ainsi le diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ hydroxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (V*a*) faiblement coloré qui cristallise avec 1/2 molécule d'eau et qui fond à 100°-101° en perdant son eau de cristallisation.

Anal. : Tr. o/o : C, 72,0 ; H, 9,0. — Calc. pour $C_{34}H_{48}O_6$, H_2O : C, 71,5 ; H, 8,8.

Diméthyl-2.2 (hydroxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (I). — Le diméthyl-2.2 (méthoxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (XiV*a*) est déméthylé par chauffage pendant 2 heures à 200° avec le chlorhydrate de pyridine, selon les données expérimentales de Jacques et Horeau ([12]) ; on purifie par cristallisation dans le benzène. F = 170°-172°.

Diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (XI*a*). — Première méthode. — *A partir du diméthyl-2.2 (hydroxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque* (I). — Une solution de 5 g. d'acide phénol (I) dans 35 cm³ d'acide acétique est hydrogénée en présence de 1 g. d'oxyde de platine d'Adams. L'absorption se fait assez bien à froid, mais se déroule plus rapidement en élevant la température de l'appareil aux environs de 40°-45°. 1 290 cm³ d'hydrogène sont fixés pour 1 550, théorique (3 molécules) en environ 2 heures. Le catalyseur est filtré et rincé 2 fois à l'acide acétique. La solution acétique ainsi obtenue est tiédie et diluée avec ménagement, et ensemencée avec un germe. Après quelques heures, les cristaux formés sont essorés et séchés. 2 g. d'acide F = 112°-114° sont ainsi obtenus et ne donnent pas de dépression du point de fusion avec un échantillon authentique de diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (XI*a*).

Anal. : Tr. o/o : C, 78,1 ; H, 9,4. — Calc. pour $C_{17}H_{24}O_2$: C, 78,4 ; H, 9,3.

Diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ hydroxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (V*a*). — Seconde méthode. — *A partir du diméthyl-2.2 (hydroxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque* (I). — On évapore les eaux-mères acétiques de cristallisation du diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (XI*a*), obtenu précédemment. Le produit cristallin impur F = 90°-97° est traité par une solution éthérée de diazométhane, et l'ester méthylique huileux, isolé de la manière habituelle pèse 2,4 g. Il est dissous dans 240 cm³ d'éther de pétrole et adsorbé sur 100 g. d'alumine. On élue successivement par 400 cm³ d'éther de pétrole, 500 cm³ de tétrachlorure de carbone, 500 cm³ de benzène, 1 000 cm³ d'éther et 400 cm³ d'acétate d'éthyle. La fraction benzénique évaporée donne 250 mg. d'un ester dont la saponification

conduit au diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (XI*a*) F = 114°-115°. Les portions éther et acétate d'éthyle sont évaporées et donnent respectivement 700 mg. et 600 mg. d'une huile épaisse transparente qui, saponifiée dans les conditions habituelles, conduit avec un bon rendement à de beaux cristaux incolores, F = 101°-103° (éthanol dilué), ne donnant pas de dépression du point de fusion avec le diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ hydroxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque préparé dans la première méthode.

Anal. : Tr. o/o : C, 71,6 ; H, 9,1. — Calc. pour $C_{34}H_{48}O_6H_2O$: C, 71,5 ; H, 8,8.

Tétrahydro-1.2.3.4 propionyl-6 naphtalène (XII). — Cette cétone a été préparée selon Barbot [39] par condensation de Friedel et Crafts entre la tétraline et le chlorure de propionyle.

Diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentène-3 oïque (XIII*a*). — Une solution de 28.2 g. de tétrahydro-1.2.3.4 propionyl-6 naphtalène (XII) et de 15 g. d'α-bromoisobutyrate d'éthyle dans 150 cm³ de benzène anhydre est chauffée en présence de 15 g. de zinc en planures activés par une trace de chlorure mercurique. Après démarrage de la réaction, le reflux est maintenu pendant 15 minutes. 30 g. de α-bromoisobutyrate d'éthyle sont ensuite ajoutés peu à peu en 45 minutes à la solution bouillante. Une fois l'addition terminée, la réaction est achevée par 30 minutes de chauffage à reflux. On hydrolyse par une solution glacée de 30 cm³ d'acide sulfurique concentré dans 250 cm³ d'eau. On décante, lave à l'eau, CO_3Na_2 10 o/o puis à l'eau. On sèche sur SO_4Na_2 et évapore. Le résidu est chauffé avec 40 g. de bisulfate de potassium pulvérisé sec pendant 45 minutes à 180°. On reprend à l'eau et à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, CO_3Na_2 10 o/o, puis à l'eau, séchée sur SO_4Na_2 et évaporée. A la rectification du résidu sous vide, le produit obtenu semble impur et ne pas présenter de palier de distillation. 18 g. de ce produit sont donc saponifiés par chauffage à reflux de 2 heures avec 30 cm³ de potasse 10N et 60 cm³ de méthoxy-2 éthanol. Après traitement d'usage, on recueille 12 g. d'acide brut qui, au bout de 2 mois de contact, se prend en masse et cristallise du méthanol aqueux pour donner le diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentène-3 oïque (XIII*a*) pur, dont le point de fusion se stabilise à 74°-75° après 2 cristallisations.

Anal. : Tr. o/o : C, 78,6 ; H, 8,4. — Calc. pour $C_{17}H_{22}O_2$: C, 79,0 ; H, 8,6.

Ester paraphénylphénacylé (XIII*c*). — 1,3 g. de diméthyl 2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentène-3 oïque brut, 0,265 g. de CO_3Na_2, 5 cm³ d'eau et 15 cm³ d'éthanol sont chauffés à reflux pendant 2 heures avec 1,37 g. de bromure de *p*.phénylphénacyle [préparé

selon Drake et Bronitsky ([49])]. Après dilution à l'eau, le produit de la réaction se prend en masse et cristallise de l'éthanol pour donner de belles aiguilles, F = 110°-111°.

Anal. : Tr. o/o : C, 82,2 ; H, 7,0. — Calc. pour $C_{31}H_{32}O_3$: C, 82,3 ; H, 7,1.

Diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (XI*a*). — Seconde méthode. — *A partir du diméthyl 2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentène-3 oïque* (XIII*a*). — L'acide (XIII*a*) est traité par le diazométhane et conduit après traitement habituel à l'ester méthylique (XIII*b*), E_{12} = 185°-186°. Une solution de 3 g. de cet ester (XIII*b*) dans 20 cm³ d'acide acétique est hydrogénée en présence de 550 mg. d'oxyde de platine d'Adams. La théorie (1 molécule) est fixée en 30 minutes. Le catalyseur est filtré et rincé à l'acide acétique. Après évaporation du solvant, le résidu est saponifié dans les conditions habituelles pour donner 2 g. de diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (XI*a*) F = 112°113° ne donnant pas de dépression du point de fusion avec l'échantillon préparé dans la première méthode.

Troisième méthode. — *A partir du diméthyl-2.2 (méthoxy-2′ naphtyl-6′)-3 pentanoate d'éthyle* (XIV*b*). — Une solution de 5 g. de l'ester (XIV*b*) dans 30 cm³ d'acide acétique est hydrogénée en présence de 1 g. d'oxyde de platine d'Adams préalablement réduit. Si on opère à une température avoisinant 50°, l'hydrogénation se termine au bout de 3 heures, après fixation de 3 molécules d'hydrogène. Le catalyseur est filtré et rincé à l'acide acétique. Le solvant est évaporé et le résidu distille sous vide (4,2 g.) E_{11} = 195°-198°. 500 mg. de l'ester précédent, après saponification et traitements habituels, conduisent à 250 mg. d'acide F = 108°-110° qui est recristallisé du méthanol dilué pour donner 175 mg. de diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (XI*a*) F = 113°-114° ne donnant pas de dépression avec les échantillons préparés selon les autres méthodes.

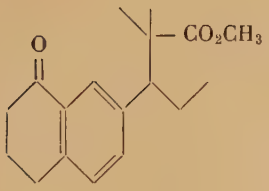
Quatrième méthode. — *A partir du diméthyl-2.2 (β-naphtyl)-3 pentanoate de méthyle* (XV). — Une solution de 2,15 g. de l'ester (XV) dans 15 cm³ d'acide acétique est hydrogénée à 50° en présence de 500 mg. de platine d'Adams. 2 molécules d'hydrogène sont fixées en 90 minutes. Après traitement habituel et saponification, on isole facilement 1,6 g. de diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (XI*a*), F = 114°-115° ne donnant pas de dépression du point de fusion avec les échantillons préparés plus haut.

([49]) Drake et Bronitsky, *J. Am Chem. Soc*, 1930, 52, 3715.

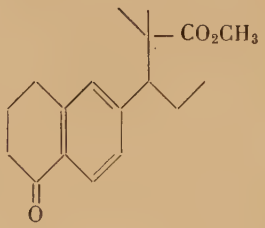
Diméthyl-2.2 (β-naphtyl)-3 pentanoate de méthyle (XV). — 2,9 g. de diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentanoate d'éthyle (XI*c*) sont chauffés avec 0,640 g. de soufre pendant 3 heures à 215°-220°. Après refroidissement on saponifie par 10 cm³ de soude 10N et 20 cm³ de méthoxy-2′ éthanol en chauffant pendant 1 heure à reflux. Après traitement habituel, on isole la portion acide qui pèse 2 g. Cet acide brut est estérifié par le diazométhane. L'ester méthylique, isolé de la manière habituelle est dissous dans 50 cm³ d'éther de pétrole et chromatographié sur 30 g. d'alumine. 100 cm³ d'éther de pétrole suffisent à éluer la majeure partie de l'ester méthylique qui est recristallisé 2 fois dans le méthanol dilué pour donner des aiguilles F = 71° ne donnant pas de dépression du point de fusion avec un échantillon authentique de diméthyl-2.2 (β-naphtyl)-3 pentanoate de méthyle (XV).

CHAPITRE V

SYNTHÈSE DES α-TÉTRALONE-ESTERS VIII ET X



VIII



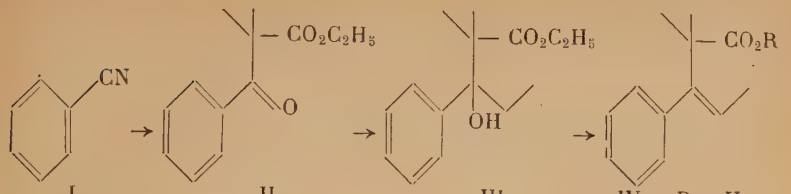
X

I. — Préparation du diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ oxo-4′ naphtyl-6′)-3 pentanoate de méthyle (VIII)

Le point de départ est le benzonitrile I sur lequel on fait agir, selon Blaise, l'α-bromoisobutyrate d'éthyle en présence de zinc pour donner le β-céto-ester II déjà préparé avec un bon rendement par Horeau et Jacques ([33]). Cet ester β-cétonique non énolisable donne par action ménagée du bromure d'éthyle magnésium le β-hydroxy-ester III, E_{11} = 157°-158°. Puis par déshydratation à l'aide de l'acide formique à 98 o/o on parvient à l'ester éthylénique (IV*c*), E_{11} = 138°-140°, qui est saponifié en acide (IV*a*), F = 104 -105°. L'hydrogénation catalytique d'une solution de cet acide (IV*a*) dans l'acide acétique en

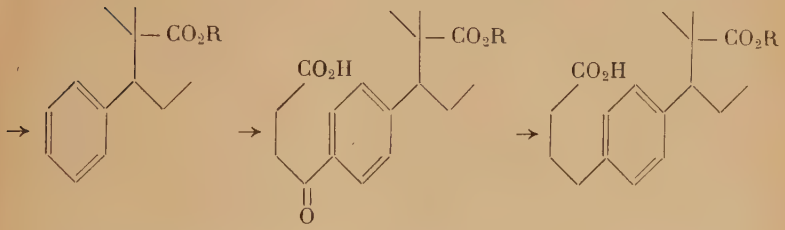
présence de platine d'Adams conduit à l'acide saturé (V*a*), F = 88°-89°, qui donne par action du diazométhane l'ester méthylique correspondant (V*b*). On pourrait se demander si cet ester (V*b*), possédant un noyau benzénique monosubstitué, réagirait selon Friedel et Crafts avec les chlorures d'acides ou les anhydrides pour donner lieu aux dérivés acylés correspondants. On sait d'une manière générale que la fonction ester comme d'ailleurs les groupements nitrés et carboxylés est un groupe désactivant qui empêche la condensation de Friedel. Seulement si ce groupe désactivant est séparé du cycle aromatique par quelques groupes méthyléniques, la réaction devient possible comme il a été montré par Borsche et Sinn ([50]) ainsi que par Fieser et Heymann ([51]) dans les cas du β-phénylpropionate d'éthyle et de l'acide γ-phénylbutyrique. L'orientation peut se faire en para ou même en ortho, ainsi que l'ont signalé Papa, Schwenk et Klingsberg ([52]) dans le cas de la condensation du chlorure d'acétyle sur le phénylacétate d'éthyle. En ce qui nous concerne, nous avons réalisé la condensation de l'anhydride succinique avec l'ester (V*b*), dans des conditions expérimentales analogues à celles que préconisent Barnett et Sanders ([53]), c'est-à-dire au sein du tétrachloréthane en présence de chlorure d'aluminium à la température ordinaire. Nous avons pu isoler un acide ester cétonique (VI*b*) huileux dont la saponification conduit au diacide cétonique correspondant (VI*a*), F = 160°-161°. Nous verrons plus loin que le radical succinoyle s'est effectivement placé en para. Cet acide ester cétonique (VI*b*) est réduit selon la méthode de Wolff-Kishner, modifiée par Huang-Minlon ([54]) ([55]) pour donner le diacide (VII*a*), F = 108°-109°. Si le même acide ester cétonique (VI*b*) est soumis à la réduction de Clemmensen, on obtient l'acide ester (VII*b*) brut qui a été traité directement par le chlorure de thionyle, puis le chlorure d'aluminium pour donner la tétralone ester VIII, huileux, dont la semicarbazone fond à 175°. La constitution de cette tétralone ester VIII est vérifiée par réduction selon Wolff-Kishner pour aboutir à l'acide tétralinique (IX*a*) F = 112°-113°, identifié avec un échantillon authentique, que nous avons préparé par d'autres méthodes au cours du IV^e^ chapitre. Cette identification montre en même temps que la condensation de l'anhydride succinique sur l'ester V*a* selon Friedel a effectivement conduit au corps VI avec le noyau benzénique paradisubstitué.

([50]) Borsche et Sinn, *Ann.*, 1942, 553, 260.
([51]) Fieser et Heymann, *J. Am. Chem Soc.*, 1941, 63, 2333.
([52]) Papa, Schwenk et Klingsberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2133.
([53]) De Barry Barnett et Sanders, *J. Chem. Soc. London*, 1933, 436.
([54]) Huang Minlon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 67, 1435.
([55]) Huang Minlon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2487.



I II III

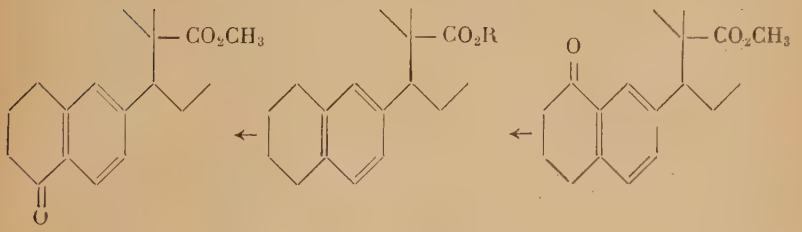
IV*a* R = H
IV*b* R = CH_3
IV*c* R = C_2H_5



V*a* R = H
V*b* R = CH_3

VI*a* R = H
VI*b* R = CH_3

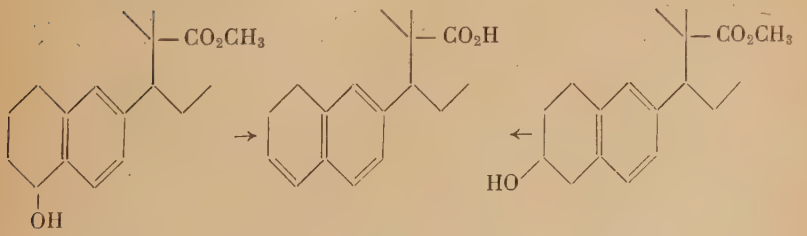
VII*a* R = H
VII*b* R = CH_3



X

IX*a* R = H
IX*b* R = CH_3

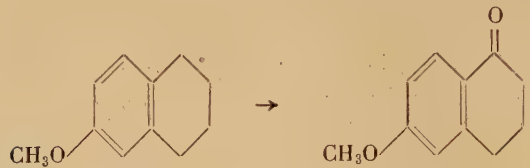
VIII



XI XII XIII

II. — Préparation du diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ oxo-1′ naphtyl-6′)-3 pentanoate de méthyle (X)

Burnop, Elliott et Linstead ([56]) ont oxydé la méthoxy-tétraline XIV pour obtenir avec un bon rendement la méthoxy-tétralone XV :



XIV XV

En opérant dans les mêmes conditions, si l'on soumet la tétraline-ester (IX*b*) à une oxydation par l'acide chromique dans l'acide acétique, on peut isoler à l'aide du réactif P de Girard une fraction cétonique, donnant une semicarbazone F = 237°. La constitution de cet ester cétonique, vraisemblablement X, a été vérifiée par réduction catalytique en carbinol ester correspondant XI, non isolé, dont la déshydratation par l'oxychlorure de phosphore et la pyridine conduit après saponification à l'acide XII, F = 89°-90° ne donnant pas de dépression du point de fusion avec celui obtenu dans le chapitre précédent par déshydratation du carbinol ester XIII. Cette identification vérifie en même temps la position de la double liaison éthylénique qui est bien en conjugaison avec le cycle aromatique voisin ([58]).

Partie expérimentale.

Benzoyldiméthylacétate d'éthyle (II). — On fait réagir l'α-bromo-isobutyrate d'éthyle sur le benzonitrile I, selon les données expérimentales de Horeau et Jacques ([33]) en milieu benzénique et en présence de zinc en planures. On obtient alors, avec un bon rendement, le benzoyldiméthylacétate d'éthyle II, $E_{11} = 144°$-$145°$.

Diméthyl-2.2 phényl-3 hydroxy-3 pentanoate d'éthyle (III). — Une solution de Grignard préparée à partir de 8 g. de magnésium, 30 cm³ de bromure d'éthyle et 100 cm³ d'éther est ajoutée peu à peu à une solution de 55 g. de benzoyldiméthyl-acétate d'éthyle dans 100 cm³ de benzène, refroidie dans la glace. On laisse revenir à la température ambiante puis on termine par un chauffage au reflux de 1 heure. Après refroidissement, on hydrolyse par une solution glacée

([56]) Burnop, Elliott et Linstead, *J. Chem. Soc. London*, 1940, 727.

de 75 g. de chlorure d'ammonium dans 250 cm³ d'eau. Après décantation, la phase aqueuse est épuisée 2 fois à l'éther. Les portions organiques réunies sont lavées à l'eau et séchées sur SO_4Na_2. Après évaporation du solvant, on distille sous vide. Après séparation d'une fraction de tête on recueille le diméthyl-2.2 phényl-3 hydroxy-3 pentanoate d'éthyle (III), $E_{11} = 157°$-158° (rendement = 35 g.).

Diméthyl-2.2 phényl-3 pentène-3 oate d'éthyle (IV*c*). — 15 g. de diméthyl-2.2 phényl-3 hydroxy-3 pentanoate d'éthyle (III) sont chauffés à reflux pendant 3 heures avec 30 g. d'acide formique à 98 o/o. L'acide formique est évaporé sous pression réduite et le résidu distille sous vide pour donner 10 g. de produit impur $E_{11} = 135°$-145° qui est purifié par une seconde distillation pour donner 7 g. de diméthyl-2.2 phényl-3 pentène-3 oate d'éthyle (IV*c*), $E_{11} = 137°$-140°.

Diméthyl-2.2 phényl-3 pentène-3 oïque (IV*a*). — 5 g. de diméthyl-2.2 phényl-3 pentène-3 oate d'éthyle (IV*c*) sont chauffés à reflux pendant 1 heure avec 7 cm³ de potasse 10N et 15 cm³ de méthoxy-2 éthanol. Après traitement habituel, l'acide brut obtenu est purifié par cristallisation dans le méthanol aqueux ou mieux dans l'acide acétique dilué, pour donner 3 g. de diméthyl-2.2 phényl-3 pentène-3 oïque (IV*a*) sous forme de belles paillettes fusibles à 104°-105°.

Anal. : Tr. o/o ; C, 76,6 ; H, 7,8. — Calc. pour $C_{13}H_{16}O_2$: C, 76,9 ; H, 7,9.

Diméthyl-2.2 phényl-3 pentanoïque (V*a*). — Une solution de 11,2 g. de diméthyl-2.2 phényl-3 pentène-3 oïque (IV*a*) pur dans 40 cm³ d'acide acétique est hydrogénée en présence de 1 g. d'oxyde de platine. En une trentaine de minutes, 1 250 cm³ d'hydrogène sont fixés pour 1 500 théoriques (1 molécule) dont 200 cm³ nécessaires à la réduction du catalyseur. Le platine est filtré et rincé à l'acide acétique. Après dilution ménagée à l'eau, on peut recueillir avec un bon rendement l'acide saturé F = 88°-90° qui est purifié par une seconde cristallisation pour donner le diméthyl-2.2 phényl-3 pentanoïque (V*a*) pur F = 89°-90°.

Anal. : Tr. o/o : C, 75,8 ; H, 8,5. — Calc. pour $C_{13}H_{18}O_2$: C, 75,7 ; H, 8,8.

Condensation de l'anhydride succinique sur le diméthyl-2.2 phényl-3 pentanoate de méthyle (V*b*). — 11 g. de diméthyl-2.2 phényl-3 pentanoïque (V*a*) brut sont traités par le diazométhane, pour donner après traitement habituel 10 g. de diméthyl-2.2 phényl-3 pentanoate de méthyle (V*b*) qui est dissous dans 20 cm³ de tétrachloroéthane avec 4 g. d'anhydride succinique. Le mélange refroidi dans la glace est mécaniquement agité et progressivement additionné de 12 g. de chlorure d'aluminium pulvérisé et fraîchement sublimé. L'addition

terminée, on laisse revenir à la température ambiante, et on maintient l'agitation pendant 3 heures. On abandonne pendant la nuit. Le lendemain, on hydrolyse par la glace et l'acide chlorhydrique. Le tétrachloréthane est entraîné à la vapeur d'eau. Après refroidissement, l'huile résiduelle est épuisée 3 fois à l'éther. On lave à l'eau et évapore le solvant. Le résidu est digéré avec une solution aqueuse de carbonate de potassium pendant 30 minutes au bain-marie. Après refroidissement, les portions neutres sont épuisées à l'éther. La phase aqueuse, acidifiée est extraite 2 fois à l'éther. On lave à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. On recueille ainsi 5,2 g. d'acide ester cétonique (VI*b*) brut.

500 mg. de cet acide ester brut (VI*b*) sont saponifiés par chauffage à reflux pendant 45 minutes avec 1 cm³ de potasse 10N. Après traitement habituel, on isole facilement 200 mg. de diacide (VI*a*) qui cristallise de l'éthanol dilué F = 158°-159°. Après décoloration par le noir animal et seconde cristallisation le point de fusion se stabilise à 160°-161°.

Anal. : Tr. o/o : C, 66,8 ; H, 7,1. — Calc. pour $C_{17}H_{22}O_5$: C, 66,6 ; H, 7.2.

Réduction de Wolff-Kishner [Huang-Minlon ([54]) ([55])]. — 1,5 g. d'acide ester cétonique brut (VI*b*) en solution dans 8 cm³ de diéthylène-glycol avec 1,05 g. de potasse et 0,75 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 92 o/o est chauffé à reflux au bain métallique à 150° pendant 1 h. 1/2. On enlève le réfrigérant et la température du bain est élevée jusqu'à 190°-195°. Le réfrigérant est replacé et le reflux est ainsi maintenu pendant 4 heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est repris à l'eau et épuisé à l'éther en vue d'éliminer les portions neutres. Après acidification par l'acide chlorhydrique, la portion organique acide est épuisée à l'éther. On lave à l'eau et sèche sur SO_4Na_2. La solution éthérée ainsi obtenue est traitée par le diazométhane et donne après traitement habituel 1,2 g. de diester brut qui est dissous dans 50 cm³ d'éther de pétrole et adsorbé sur 40 g. d'alumine. Après élution par 400 cm³ d'éther de pétrole, les solvants sont évaporés abandonnant 600 mg. d'une huile transparente qui est saponifiée par chauffage à reflux avec 1.5 cm³ de potasse 10N et 3 cm³ de méthoxy-2 éthanol. La portion acide isolée de la manière usuelle pesant 400 mg. cristallise difficilement du méthanol aqueux ou de l'acide acétique dilué pour donner le diacide VII*a* pur, F = 108°-109°.

Anal. : Tr. o/o : C, 69,4 ; H, 8,2. — Calc. pour $C_{17}H_{24}O_4$: C, 69,8 ; H, 8,3

Réduction selon Clemmensen, modifiée par Martin ([57]). — On agite pendant 5 minutes 25 g. de zinc en poudre avec une solution de

([57]) Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1438.
([58]) Horeau et Julia, *C. R.*, 1950, 230, 2029.

2,5 g. de chlorure mercurique, 1,5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dans 25 cm³ d'eau. On décante et lave à l'eau, on ajoute respectivement 15 cm³ d'eau, 45 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, 25 cm³ de toluène et finalement 5 g. d'acide ester cétonique brut (VI*b*). Le reflux est maintenu pendant 24 heures avec addition, à intervalles réguliers, de 3 portions de 13 cm³ chacune d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement, on décante et extrait la phase aqueuse 2 fois à l'éther. Les portions organiques sont réunies et lavées à l'eau. On filtre un louche insoluble, sèche sur SO_4Na_2 et évapore les solvants. On recueille ainsi 2,1 g. d'acide ester (VII*b*) brut.

Diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ oxo-4′ naphtyl-6′)-3 pentanoate de méthyle (VIII). — 2 g. de l'acide ester brut (VII*b*) obtenu précédemment par réduction de Clemmensen sont traités par 1 cm³ de chlorure de thionyle dans 5 cm³ d'éther anhydre contenant 1 goutte de pyridine. On abandonne pendant 1/2 heure à la température ambiante. La réaction est terminée par un chauffage de 10 minutes au bain-marie. Puis on évapore à sec sous vide. On ajoute 5 cm³ de benzène et on évapore de nouveau à sec sous vide. Le chlorure ester résiduel est dissous dans 15 cm³ de benzène anhydre et est progressivement additionné de 1,2 g. de chlorure d'aluminium fraîchement sublimé. On agite pendant 30 minutes à la température ambiante puis pendant 15 minutes au bain-marie à 50°. Finalement on hydrolyse par la glace et l'acide chlorhydrique. Après décantation, la phase aqueuse est épuisée à l'éther. Les portions organiques réunies sont lavées à l'eau, avec une solution saturée de carbonate de potassium, puis à l'eau. On sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. On recueille ainsi 1,4 g. de produit impur qui est chauffé avec 2,5 g. de réactif P de Girard, 2,5 cm³ d'acide acétique et 25 cm³ d'éthanol pendant 1 heure à reflux. Après refroidissement, on verse sur 150 cm³ d'eau glacée contenant 2 g. de potasse. La fraction non cétonique est épuisée 2 fois à l'éther. Après acidification par 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré on abandonne pendant 3 heures à la température ambiante. Finalement on épuise à l'éther, lave à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. On recueille ainsi 600 mg. de diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ oxo-4′ naphtyl-6′)-3 pentanoate de méthyle (VIII) huileux. La semicarbazone, préparée de la manière habituelle, cristallise du méthanol dilué et fond à 174°-175°.

Anal. : Tr. o/o : N, 12,3. — Calc. pour $C_{19}H_{27}O_3N_3$: N, 12,2.

Diméthyl-2.2(tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (IX*a*). — Un mélange de 260 mg. de cétone ester (VIII), 180 mg. de potasse, 0,13 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 92 o/o et de 1,30 cm³ de diéthylène glycol est chauffé à reflux pendant 1 heure 1/2 au bain

métallique. Puis on enlève le réfrigérant et la température du bain est élevée jusqu'à 190°. Le réfrigérant est remis en place et la température du bain est maintenue à 195° pendant 3 heures. Après refroidissement on jette dans l'eau et épuise à l'éther les portions neutres. Après acidification par l'acide chlorhydrique dilué, on épuise de nouveau à l'éther, on lave à l'eau et évapore le solvant, le résidu est repris par le méthanol chaud et traité par une trace de noir animal. On filtre et après dilution ménagée à l'eau, on recueille 150 mg. de cristaux F = 112°-114° ne donnant pas de dépression du point de fusion avec un échantillon authentique de diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (IX*a*).

Diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ oxo-1′ naphtyl 6′)-3 pentanoate de méthyle (X). — Une solution de 900 mg. d'acide chromique dans 1 cm³ d'eau et 10 cm³ d'acide acétique est ajoutée peu à peu et en agitant à une solution de 1,5 g. de diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ naphtyl-6′)-3 pentanoate de méthyle (IX*b*) dans 30 cm³ d'acide acétique refroidi entre 5° et 10°. On abandonne une nuit à la température ambiante. Le lendemain, l'acide acétique est évaporé sous pression réduite puis on jette dans l'eau. On épuise à l'éther, lave à l'eau, CO_3Na_2 10 o/o puis à l'eau. On sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. Le résidu est dissous dans 25 cm³ d'éthanol absolu et est chauffé à reflux pendant 1 heure avec 2,5 g. de réactif T de Girard et 2,5 cm³ d'acide acétique. Après refroidissement, on jette dans 150 cm³ d'eau glacée contenant 2 g. de potasse. On extrait 2 fois à l'éther. La phase aqueuse est acidifiée par 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et est abandonnée une nuit à la température du laboratoire. Le lendemain, on épuise 2 fois à l'éther, lave à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. On recueille ainsi 500 mg. de fraction cétonique sous forme d'une résine transparente.

La semicarbazone, préparée de la manière habituelle, cristallise du méthanol et fond à 237°.

Anal. : Tr. o/o : N, 12,3. — Calc. pour $C_{19}H_{27}O_3N_3$: N, 12,2.

Diméthyl-2.2 (dihydro-3′4′ naphtyl-6′)-3 pentanoïque (XII). — Une solution de 540 mg. de diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ oxo-1′ naphtyl-6′)-3 pentanoate de méthyle (X) est dissoute dans 10 cm³ d'éthanol contenant 0,1 cm³ de soude 10N et est hydrogénée en présence de 500 mg. de nickel platiné. 43 cm³ d'hydrogène sont fixés pour 50 cm³ théoriques en 90 minutes. Le catalyseur est filtré et rincé 2 fois à l'éthanol. L'alcool est évaporé abandonnant 500 mg. d'une résine [diméthyl-2.2 (tétrahydro-1′2′3′4′ hydroxy-1′ naphtyl-6′)-3 pentanoate de méthyle (XI)] qui est chauffée avec 5 cm³ de pyridine et 1,5 cm³ d'oxychlorure de phosphore pendant 35 minutes à reflux.

Après refroidissement on jette dans 50 g. de glace contenant 5 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. On épuise 2 fois à l'éther, lave à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 et évapore le solvant. La résine résiduelle, jaunâtre, est saponifiée par chauffage à reflux pendant 1 heure avec 1 cm^3 de potasse 10N et 2 cm^3 de méthoxy-2 éthanol. La portion acide, isolée de la manière habituelle, et après traitement par le noir animal, cristallise du méthanol dilué pour donner 75 mg. d'une substance $F = 88°\text{-}89°$, ne donnant pas de dépression du point de fusion avec un échantillon authentique de diméthyl-2-2 (dihydro-3'4 naphtyl-6')-3 pentanoïque (XII), préparé au cours du chapitre IV, selon une autre méthode.

CONTRIBUTION A LA CHIMIE DU GLUCINIUM

RÉDUCTION DU SULFATE — SULFURATION DE L'OXYDE RÉACTIONS NOUVELLES DU CHLORURE

Par Pierre SILBER

INTRODUCTION

L'objet primitif de ce travail était une étude physico-chimique du sulfure de glucinium, produit non courant et dont aucune préparation pratique n'est connue. Il a donc été nécessaire de reprendre cette question.

Les travaux sur la préparation du sulfure de glucinium sont peu nombreux et, pour la plupart, très anciens. Ils montrent néanmoins une certaine variété, sinon dans les matières premières, du moins dans les méthodes utilisées.

Deux groupes de méthodes se distinguent suivant que le produit mis en jeu est plus ou moins facile à obtenir.

1) Wöhler (1) déjà avait obtenu du sulfure en faisant brûler le métal dans du soufre. La réaction a été reprise par Biltz (2), Zachariasen (3), Tiede et Goldschmidt (4), soit avec la vapeur de soufre seule, soit avec de l'hydrogène chargé de soufre, soit avec du gaz sulfhydrique. Ce dernier donne des résultats intéressants, mais le glucinium, surtout très pur et sous forme de poudre, ne peut pas encore être considéré comme un produit courant, bien que son élaboration ait marqué des progrès sensibles au cours de ces dernières années.

Dans ce même groupe de réactions utilisant des produits de départ difficilement accessibles, citons l'action de la vapeur de soufre sur le carbure de glucinium (Lebeau (5)).

2) Un deuxième groupe de modes de formation du sulfure de glucinium part de composés relativement faciles à préparer, mais d'une manipulation délicate.

Lebeau (5) (6), le premier, a étudié l'action de la vapeur de soufre et de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure et l'iodure de glucinium. La méthode donne des rendements peu satisfaisants, et sa réalisation révèle des complications, du fait de la sublimation du chlorure surtout. Mietleitner et Steinmetz (7), puis Tiede et Goldschmidt (4) ont déployé toute leur ingéniosité pour essayer d'améliorer cette préparation.

L'iodure de glucinium, moins sublimable que le chlorure, se prê-

terait mieux aux conditions de cette méthode, mais on le prépare à partir du carbure (Lebeau (5) (6)).

Cet examen bibliographique fait ressortir que les composés du glucinium les plus communs, sulfate et oxyde notamment, n'ont pu être transformés en sulfure.

Le sulfate est le point d'aboutissement de plusieurs procédés de fractionnement des minerais de glucinium (8).

L'oxyde s'obtient par pyrolyse de toutes les combinaisons oxygénées du glucinium : sulfate, nitrate, carbonates, sels d'acides organiques, hydroxyde, que ce dernier provienne de la précipitation de solutions aqueuses de sels de glucinium, ou de l'hydrolyse de composés solubles dans des solvants non aqueux.

Il était donc logique de consacrer une première partie de notre travail à l'étude de la transformation du sulfate et de l'oxyde de glucinium en sulfure, par voie sèche, et avec des techniques appropriées aux différents agents employés.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes préoccupés d'utiliser, comme produit de départ, le chlorure de glucinium, mais dans des conditions expérimentales telles que la sublimation ne puisse pas jouer : en solution ou en suspension dans des liquides organiques anhydres. Le comportement curieux et inattendu du chlorure dans ces milieux nous a fait dévier de l'objectif initial de ce travail. Une étude sur le comportement du chlorure en milieu organique anhydre, et plus particulièrement son action sur le chloroforme, s'est alors imposée.

PREMIÈRE PARTIE

RÉACTIONS PAR VOIE SÈCHE

Sur la production de sulfure de glucinium à partir du sulfate ou de l'oxyde.

1) Utilisation du sulfate

La préparation directe du sulfate de glucinium anhydre pur par dissolution de glucine ou d'un carbonate basique dans l'acide sulfurique, puis cristallisation, est très délicate. On obtient facilement du sulfate plus ou moins souillé d'oxyde en raison d'une hydrolyse partielle pendant la concentration des solutions (Lebeau (5), Parsons (9)), et de la propriété des solutions sulfuriques de sulfate de glucinium de dissoudre de l'oxyde (Sidgwick et Lewis (10)).

Par ailleurs, le sulfate anhydre est très hygroscopique (Krauss et Gerlach (11)). La courbe d'hydratation dans l'air atmosphérique en fonction du temps est régulière, et, contrairement aux courbes de

déshydratation, ne manifeste pas l'existence d'hydrates intermédiaires. La prise d'eau, rapide au début, se ralentit progressivement et tend vers 4 molécules d'eau pour 1 de sulfate. Ainsi, après 90 heures, le rapport d'hydratation atteint 1/3,97.

La rapide prise d'eau initiale est particulièrement gênante puisqu'elle entraîne, en début de réduction, une perte de sulfure par hydrolyse. Une première série d'essais de réduction a montré que cette hydrolyse est d'autant plus avancée que le sulfate, déshydraté au préalable, subit davantage de manipulations, telles que pesées, garnissage et mise en place de la nacelle. Un traitement thermique dans l'appareil de réduction, immédiatement avant l'action du réduc-

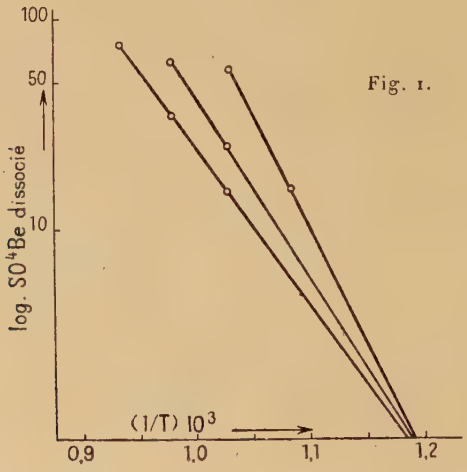


Fig. 1.

teur, permet d'éliminer cette perte, mais introduit dans le bilan des expériences un facteur variable d'erreur.

En conséquence, nous préférons, comme produit de départ, le tétrahydrate qui est la forme stable dans les conditions normales.

Il est précipité d'une solution, obtenue par dissolution de « carbonates basiques » dans de l'acide sulfurique dilué (densité 1,1), par addition d'alcool. On le purifie par dissolution dans de l'acide sulfurique très dilué, et relargage à l'alcool (Britton et Allmand (12)).

Le sulfate anhydre s'obtient en chauffant à l'air libre le tétrahydrate à 400° pendant 1 heure, puis la température est portée progressivement à 530°. Un chauffage à 400°, même prolongé, ne suffit pas à éliminer la totalité de l'eau. Par contre, il est bon de ne pas dépasser 530°, afin de rester bien au-dessous du seuil de dissociation du sulfate.

La température marquant ce seuil est d'une importance primor-

diale dans toutes les opérations de réduction. Nous l'avons précisée par une étude de la pyrolyse de sulfate de glucinium. Le mode opératoire est décrit au premier paragraphe du chapitre I.

A durée égale, en ne considérant que les températures qui ne permettent pas la dissociation totale, la proportion de sulfate dissocié est une fonction exponentielle de la température. En représentation semi-logarithmique (fig. 1), le logarithme de la quantité de sulfate dissocié varie linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue ; pour des durées de 25, 50 et 180 minutes respectivement, les droites coupent l'axe des abscisses dans les limites suivantes : $1{,}18 \times 10^{-3} < 1/T < 1{,}19 \times 10^{-3}$, c'est-à-dire entre 567° et 573°.

Mlle Marchal (14) a étudié la décomposition thermique du sulfate de glucinium en déterminant la pression totale et les pressions partielles des gaz de dissociation. Elle fixe le début de la dissociation à 565°. Notre étude, basée sur la variation de poids de la nacelle et le dosage du sulfate restant, confirme ce résultat, compte tenu du fait que le refroidissement de la nacelle n'est pas instantané, donc que la pente des droites semi-logarithmiques est légèrement trop forte.

2) Essai préliminaire de réduction par l'hydrogène

D'après Wöhler (1), le sulfate de glucinium n'est pas réductible en sulfure par l'hydrogène. On aboutirait à l'oxyde BeO.

Du sulfate de glucinium a été traité par l'hydrogène pur. Vers 700°, il apparaît dans les gaz de sortie, en plus du gaz sulfureux, de l'anhydride sulfurique et de l'oxygène provenant de la dissociation thermique du sulfate, de l hydrogène sulfuré. A 800°, cette évolution est importante. Avec des débits d'hydrogène très grands (20 litres-heure), 2 o/o du glucinium mis comme sulfate sont retrouvés comme sulfure, le complément comme oxyde.

Par conséquent, l'hydrogène réduit du sulfate en sulfure, mais ce dernier est hydrolysé par l'eau formée au cours de la réaction. En négligeant la dissociation que subit une partie du sulfate, le processus est le suivant :

$$1)\ SO_4Be + 4H_2 \rightarrow SBe + 4H_2O$$
$$2)\ SBe + H_2O \rightarrow BeO + SH_2$$

On aboutit bien à l'oxyde, mais en passant par le sulfure, et cette suite de réactions se vérifie pour d'autres réducteurs hydrogénés, par exemple : hydrogène sulfuré.

Une étude détaillée mettant en œuvre des réducteurs qui donnent des produits auxquels le sulfure de glucinium est moins sensible qu'à l'eau s'impose donc d'autant plus qu'à notre connaissance aucun travail scientifique sur la réduction du sulfate de glucinium n'a été publié, le seul essai signalé étant celui de Wöhler (1).

CHAPITRE PREMIER

RÉDUCTION DU SULFATE DE GLUCINIUM PAR LA VAPEUR DE SOUFRE

I. — Appareils et technique expérimentale (fig. 2)

La purge de l'appareil avant et après réaction, la déshydratation et la dissociation du sulfate, l'entraînement de la vapeur de soufre, se font sous un courant d'azote de débit 3 litres/heure (Partie A).

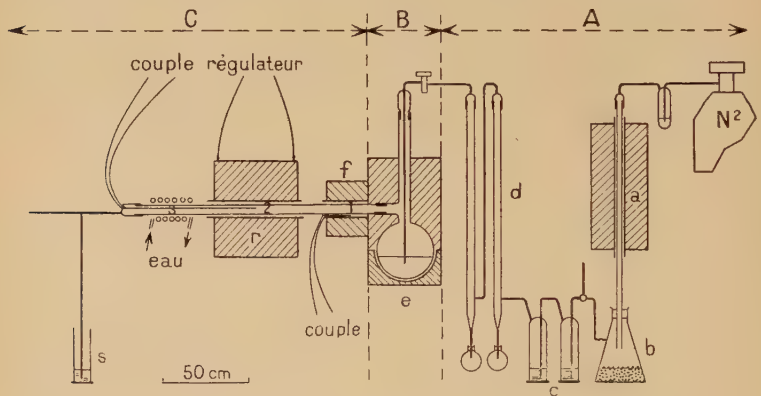


Fig. 2.

L'azote d'une bombe passe à 650° sur une colonne de cuivre réduit (régénéré périodiquement par de l'hydrogène), puis dans des barboteurs à solution alcaline de pyrogallate de potassium. Il est débarrassé de l'humidité dans 2 colonnes à pointes vigreux spiralées, garnies d'anhydride phosphorique (Longi 13)).

La déshydratation et la dissociation, ou la réduction du sulfate, s'opèrent dans un tube laboratoire en verre de silice (Partie C).

Du sulfate de glucinium à 4 molécules d'eau est pesé dans une nacelle en porcelaine de Berlin, à l'anse de laquelle est fixé un fil en nichrome (4/10). Ce fil est assez long pour dépasser du tube effilé à la sortie de l'appareil lorsque la nacelle est en position 1 où s'effectue la déshydratation par chauffage dans un four électrique. La température en est contrôlée à l'aide d'un couple.

La déshydratation terminée, la nacelle est tirée par le fil en nichrome en position 2, dans un deuxième four où se fait la dissociation ou la réduction du sulfate. La température en est donnée par un couple placé dans une gaine interne soudée au bouchon rodage de sortie,

et est maintenue constante à la valeur désirée par un régulateur automatique de type industriel.

Dans l'étude de la dissociation, la réaction est arrêtée à l'instant choisi en tirant la nacelle en position 3, où le tube laboratoire se trouve énergiquement refroidi extérieurement par un tube de plomb spiralé à circulation d'eau.

La vapeur de soufre est produite dans un ballon à long col et à tubulure latérale de grand diamètre terminée par un rodage qui s'emboîte dans le tube laboratoire (Partie B).

Le ballon est chauffé par un four électrique à cavité hémisphérique, et fortement calorifugé à l'intérieur d'une boîte cylindrique en carton d'amiante. Sur le col du ballon s'adapte un bouchon-rodage portant deux tubulures, dont l'une est prolongée à l'intérieur du ballon et plonge dans le soufre. En choisissant la position convenable d'un robinet à 3 voies par lequel arrive l'azote, on peut purger par le haut ou par le bas, et entraîner la vapeur de soufre dans le tube laboratoire.

La réalisation de débits de soufre constants au cours d'essais de grande durée et reproductibles d'un essai à l'autre est très délicate à l'échelle laboratoire. Le dispositif simple que nous utilisons donne une solution pleinement satisfaisante à condition de régler la chauffe du ballon de façon à provoquer la condensation du soufre toujours au même endroit dans la partie non calorifugée du col, et à condition de maintenir un débit d'azote constant. Il est bon de garnir le ballon d'une quantité de soufre telle que la proportion qui distille soit négligeable.

Après chaque garniture, il est indispensable de faire bouillir sous courant d'azote pour chasser l'humidité avant de procéder à des essais de réduction.

Le débit de soufre ainsi réalisé est de 36,5 g./heure. Les débits faibles (2,5 à 7 g./heure) obtenus en faisant barboter de l'azote dans du soufre maintenu en fusion à différentes températures ne donnent que des taux de sulfuration insignifiants, sans doute par suite de contact insuffisant avec le sulfate.

Du fait de ce débit relativement abondant, il n'est pas possible de couper instantanément l'arrivée du soufre sur la nacelle. Il faudrait refroidir brutalement le ballon de vaporisation, ce qui entraîne sa rupture.

Par ailleurs, la plus grande partie du soufre reste inutilisée et se condense à la sortie du four de réduction, empêchant l'arrêt de la réaction à un instant donné par trempe de la nacelle en position 3 comme dans l'étude de dissociation.

Ces inconvénients ont été évités en chauffant très rapidement la nacelle à 1 100° pour dissocier le sulfate restant. Il s'ensuit que le bilan des réductions s'établit uniquement d'après le glucinium mis comme sulfate et retrouvé comme sulfure et comme oxyde.

Au début et à la fin d'une manipulation avec notre appareil, il faut tenir compte de l'inertie calorifique des fours de déshydratation, de réduction et de vaporisation. Un étalonnage préalable de ces fours permet de coordonner les différentes opérations. Au moment où la déshydratation du sulfate est terminée, le four de réduction doit se trouver à la température désirée, et le four de vaporisation doit avoir atteint son régime de débit constant.

Dosage du sulfure. — Il porte sur le métal : hydrolyse chlorhydrique à froid, précipitation de la glucine, calcination. Seul le glucinium du sulfure se dissout, l'oxyde de glucinium n'étant sensible qu'à l'acide concentré. Le glucinium total s'obtient après attaque à l'acide chlorhydrique 22° Bé bouillant. Le titrage iodométrique de l'hydrogène sulfuré libéré par hydrolyse, qui est si commode pour le sulfure de magnésium (Nielsen (14)), ne convient pas en raison de la difficulté relative de cette hydrolyse ici.

II. — Action de la vapeur de soufre sur le sulfate de glucinium

A température constante, le rendement, compté en glucinium mis comme sulfate et retrouvé comme sulfure, est tout d'abord proportion-

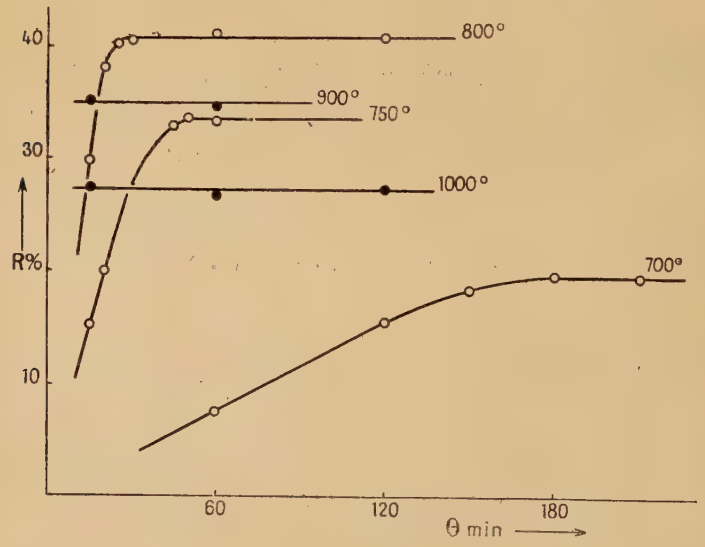


Fig. 3.

nel à la durée de contact, puis s'infléchit légèrement avant de se stabiliser à une valeur optima à partir d'une durée-limite (fig. 3).

Pour une même durée de contact, le rendement est une fonction croissante de la température (fig. 4). Les courbes 1 et 2 pour 25 et 50 minutes respectivement, établies à l'aide des taux de sulfuration qui correspondent à des durées inférieures ou égales à la durée-limite caractéristique de chaque température, indiquent le début de réaction vers 650°. Des traces de sulfure ont été mises en évidence à cette température. A 600°, une seule réaction s'observe : dissociation du sulfate.

La réaction débute donc au-dessus du seuil de dissociation du sulfate. Des essais séparés ayant montré que la vapeur de soufre n'a aucune action sur l'oxyde de glucinium, même à 1 000° et après

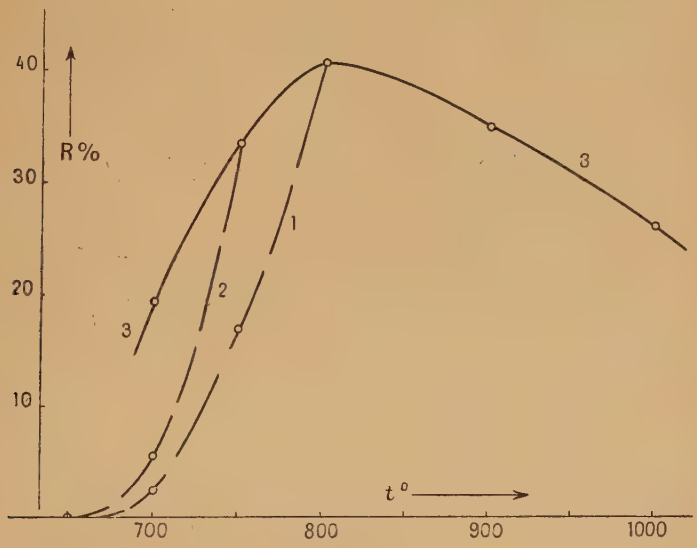


Fig. 4.

3 heures de contact, la durée-limite doit correspondre à la disparition des dernières traces de sulfate. Au delà, il n'y a plus que de l'oxyde et du sulfure : le rendement reste constant à la valeur de l'optimum.

Les résultats à 900° et 1 000° n'infirment pas cette conclusion ; ils confirment simplement la rapidité de la dissociation du sulfate à ces températures, cette dissociation étant une fonction exponentielle de la température ainsi que nous l'avons déjà montré.

La courbe représentant la variation du rendement optimum avec la température a une forme en cloche, avec un maximum de 41 o/o à 800° (fig. 4, courbe 3). L'activité du soufre croît avec la température et augmente tout d'abord le rendement en sulfure, mais en même temps la dissociation devient plus rapide et le rendement diminue après avoir montré un maximum.

Le rendement de la réduction du sulfate de glucinium rapporté au soufre est faible. La plus grande partie du soufre se condense inaltéré à la sortie du four de réduction. A 800° et pour 41 o/o de sulfate réduit, le pourcentage de soufre utilisé se situe vers 17 o/o. Cette détermination, faite en chassant dans un piège taré le soufre condensé à la sortie de l'appareil, est défectueuse. Elle ne donne qu'un ordre de grandeur. La proportion de soufre utilisé est certainement inférieure à 17 o/o.

Du gaz sulfureux se forme pendant la réduction. Le dosage volumétrique au permanganate ou à l'iode des gaz de sortie ne fournit pas de résultats cohérents. La seule affirmation permise est que la quantité de gaz sulfureux dégagée au cours d'un essai est supérieure à celle que fournirait le sulfate par simple dissociation. En admettant la réaction suivante :

$$SO_4Be + S_2 \rightarrow SBe + 2SO_2$$

la proportion de soufre consommé, calculée pour 41 o/o de sulfate réduit à 800°, est de 12,8 o/o.

L'hypothèse de cette réaction ne trouve pas de vérification quantitative rigoureuse dans nos expériences ; nous estimons qu'elle est permise puisqu'aucun fait ne la contredit.

En résumé, la vapeur de soufre réduit donc le sulfate de glucinium en sulfure, mais la réaction débute à une température telle que des pertes de sulfate par dissociation sont inévitables. Un optimum est manifesté du fait de l'augmentation rapide de la vitesse de dissociation du sulfate avec la température, le soufre n'agissant pas sur la glucine.

Il se peut que l'anhydride sulfurique, oxydant énergique en raison de sa dissociation facile en gaz sulfureux et oxygène, contribue à limiter le taux de sulfuration.

III. — Action de la vapeur de soufre en présence de charbon

On opère dans les conditions ayant donné le taux de sulfuration le plus élevé par action de la vapeur de soufre sur le sulfate de glucinium seul, donc à 800° pendant 26 minutes au moins.

Il est indispensable de déshydrater le sulfate avant de le mélanger à du charbon sec. Autrement, au dernier stade de la déshydratation, du charbon serait consommé avec production de gaz à l'eau.

Pendant la confection des mélanges, le sulfate fixe de l'humidité atmosphérique, qui est éliminée par préchauffage en position 1 de la partie C de l'appareil (fig. 2). Ce préchauffage remplace l'opération de déshydratation du mode opératoire indiqué plus haut. De cette façon, les pertes de charbon sont négligeables.

L'analyse des produits de réaction se fait comme précédemment : hydrolyse chlorhydrique à froid pour le glucinium du sulfure, attaque à l'acide chlorhydrique concentré bouillant pour le glucinium total. Le charbon reste comme insoluble après cette attaque.

Tableau I

$x = \frac{C}{SO_4Be}$	0	1	2,6	4	5,1	7,7	10
Rendement.	41	43,8	47,3	49,5	51,4	52,6	53,3

Le rendement en glucinium mis comme sulfate et retrouvé comme sulfure croît légèrement avec le rapport $x = \frac{C}{SO_4Gl}$ puis s'atténue progressivement quand ce rapport tend vers 10. Il passe ainsi de 41 à 53,3 o/o (tableau I).

64 à 80 o/o du charbon disparaissent de la nacelle. Du sulfure de carbone est mis en évidence à la sortie de l'appareil.

La quantité de charbon qui disparaît est hors de proportion avec l'augmentation du taux de sulfuration occasionnée par sa présence. On retrouve la même anomalie en chauffant un mélange de sulfate de glucinium et de charbon en atmosphère inerte. Il faut monter à 1 000° pour qu'il se forme du sulfure, toujours en quantité très faible On réduit ainsi de 1,2 à 3,1 o/o de sulfate lorsque le rapport $\frac{C}{SO_4Gl}$ passe de 2 à 7. Mais 34 à 46 o/o de charbon disparaissent en même temps que du soufre libre fait son apparition. Il faut donc admettre que le charbon réagit avec les gaz de dissociation du sulfate.

Le système est vraisemblablement le siège d'une série très complexe de réactions. A la dissociation thermique du sulfate et à la réduction du sulfate par la vapeur de soufre se superpose l'action du charbon sur le soufre et sur les gaz de dissociation du sulfate, et des équilibres possibles entre le soufre, le gaz sulfureux, l'anhydride sulfurique, le sulfure de carbone, l'oxysulfure de carbone. Une littérature abondante traite de ces équilibres : ils se font bien dans notre domaine de température.

Remarques. — 1) Au défournement des essais en présence de charbon, le mélange réactionnel a une forte odeur de gaz sulfureux même pour des durées de chauffe dépassant considérablement la durée de dissociation totale du sulfate, donc bien que tout le sulfate ait disparu. Le charbon retient vigoureusement le gaz sulfureux. Une chauffe à 1 000° en atmosphère inerte ne suffit pas à l'en débarrasser complètement.

2) La séparation du charbon présent dans la nacelle après réaction est relativement facile par immersion du mélange dans du sulfure de carbone ou du bromure d'éthyle, agitation et décantations répétées. Le charbon mouille difficilement et reste en surface. Par contre, le sulfure et l'oxyde restent intimement mélangés.

CHAPITRE II

RÉDUCTION DU SULFATE DE GLUCINIUM PAR L'OXYDE DE CARBONE

L'oxyde de carbone est produit en réduisant l'anhydride carbonique par le charbon (fig. 5).

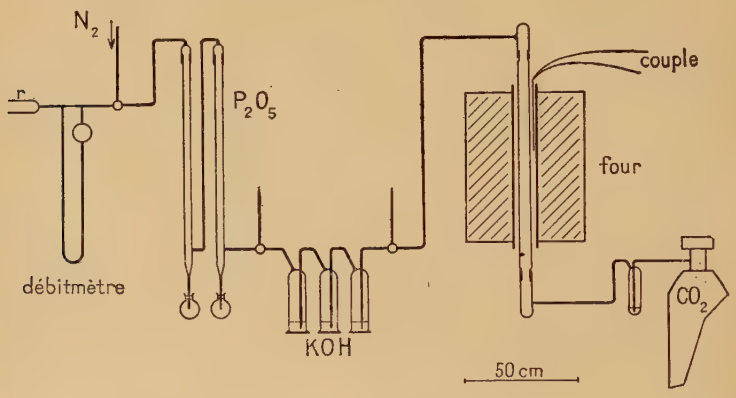


Fig. 5.

Le charbon végétal activé (Prolabo) permet la plus grande latitude de débit. Il est chargé dans un tube en verre de silice disposé verticalement et chauffé à 1 000° par un four électrique à régulation automatique. Le gaz carbonique d'une bombe le traverse de bas en haut, disposition qui permet une recharge rapide du tube à charbon.

L'oxyde de carbone est purifié dans une série de barboteurs renfermant une solution de potasse à 40 o/o. L'humidité est retenue par de l'anhydride phosphorique dans deux colonnes à pointes vigreux en spirale.

Cet ensemble s'adapte, au moyen du rodage (*r*), sur la partie C de l'appareil de réduction par la vapeur de soufre (fig. 2) par l'intermédiaire d'un débitmètre à capillaire. Un robinet à 3 voies, disposé avant le débitmètre, permet de brancher l'azote (fig. 2. Partie A).

Les manipulations pour la déshydratation et la réduction du sulfate sont les mêmes que pour la vapeur de soufre. L'analyse des produits de réaction est conduite de façon analogue. La durée des essais est choisie supérieure à la durée de dissociation totale du sulfate pour chaque température.

On purge à l'oxyde de carbone avant réduction, et à l'azote avant défournement. L'oxyde de carbone en excès est brûlé à la sortie de l'appareil.

TABLEAU II

Réduction du sulfate de glucinium par l'oxyde de carbone

800°	Débit	2	3	4	5	7,5	12
	Rendement	3,2	7,7	14,5	13,0	10,2	8,9
900°	Débit			4		8	12
	Rendement			5,8		3,1	2,3
1000°	Débit	2		4	5	8	12
	Rendement	1,5		8,1	6,6	5,2	4,5

Jusqu'à 750° inclus, et quel que soit le débit de l'oxyde de carbone, il ne se forme pas de sulfure. On aboutit à l'oxyde de glucinium par dissociation thermique du sulfate.

À 800°, la courbe représentant le rendement (glucinium mis comme sulfate et retrouvé comme sulfure) en fonction du débit croît rapidement jusqu'à un maximum de 15 o/o environ pour un débit de 4 litres/heure, puis décroît lentement en traînant à mesure que le débit augmente (tableau II). Le produit de réaction est légèrement gris. Il renferme du charbon libre.

L'allure de la courbe rendement-débit est la même à 900°, mais les taux de transformation du glucinium sont bien inférieurs (tableau II). Il n'y a plus de charbon dans la nacelle.

La présence de charbon à 800° et la diminution des rendements lorsqu'on passe à 900° ne semblent pouvoir s'expliquer que par dissociation de l'oxyde de carbone Des essais particuliers effectués dans l'appareil de réduction, donnent 5,8 vol. o/o de gaz carbonique dans les gaz de sortie à 800°, alors qu'à 900°, on n'en décèle plus que 0,7 vol. o/o, le débit étant de 4 litres/heure.

A 1 000°, et pour des débits correspondants, les rendements sont plus élevés qu'à 900° tout en restant inférieurs à ceux de 800° (tableau II). En même temps, du soufre libre se condense à la sortie du four.

La formation de sulfure semble alors résulter d'une action de l'oxyde de carbone sur les gaz de dissociation du sulfate. Le système doit être le siège d'un ensemble de réactions équilibrées analogues à celles rencontrées dans l'étude de la réduction du sulfate de glucinium par la vapeur de soufre en présence de charbon. Il n'est pas exclu que cette action commence dès 900°.

La température élevée à laquelle la réaction débute ici est nettement défavorable à la production du sulfure. L'oxyde de carbone est moins bon réducteur que la vapeur de soufre et présente donc beaucoup moins d'intérêt comme tel. Un fait curieux mérite toutefois d'être retenu : la différence dans le mécanisme de réduction à 800° et à 1 000°.

CHAPITRE III

RÉDUCTION DU SULFATE DE GLUCINIUM PAR LE CARBURE DE CALCIUM

On opère en atmosphère d'azote (fig. 6). Du carbure de calcium et du sulfate de glucinium anhydre sont broyés, mélangés et fortement tassés dans un creuset de silice. Le creuset est placé dans un four vertical muni d'un couvercle en pyrex à joint liquide (paraffine). Le couvercle porte une gaine de couple en silice qui plonge au sein du mélange réactionnel.

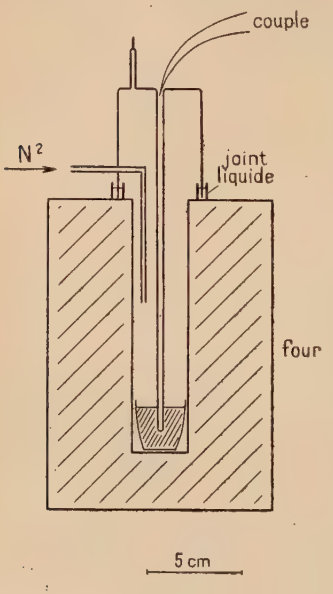


Fig. 6.

L'appareil est purgé à l'azote. Puis on chauffe jusqu'à ce qu'une réaction exothermique se produise. La température du creuset est relevée à intervalles réguliers à l'aide d'un couple platine-platine rhodium. On laisse refroidir sous azote.

Le produit de réaction se présente sous forme d'une masse gris-noire, légèrement agglomérée, mais s'effritant facilement. Il renferme du sulfure, de l'oxyde et du sulfate de glucinium, de l'oxyde de calcium, du charbon, et parfois des traces de carbure de calcium. Son analyse est conduite de la

façon suivante : après mélange par broyage, des parties aliquotes sont soumises à divers essais :

1) l'attaque à l'acide chlorhydrique N/20 froid permet de déterminer le glucinium correspondant au sulfure et au sulfate par gravimétrie comme glucine, le sulfate inaltéré par gravimétrie comme sulfate de baryum ; le glucinium correspondant au sulfure est donné par différence ;

2) l'acide chlorhydrique 22° Bé bouillant laisse un résidu de charbon ; le glucinium est dosé ensuite comme oxyde, ainsi que le calcium.

Dans les deux cas, la séparation du calcium et du glucinium se fait au carbonate d'ammonium.

La réaction se déclenche toujours entre 580° et 600°, quelles que soient la vitesse de chauffe, la masse et les proportions du mélange utilisé. Elle est fortement exothermique.

Si l'oxygène n'est pas complètement éliminé, une réaction parasite se produit vers 400°, vraisemblablement due à une oxydation du carbure de calcium. La réduction du sulfate commence vers 600° comme en l'absence d'oxygène, mais la température atteinte par exothermie est moins élevée et les rendements en sulfure sont plus faibles.

On peut mettre en évidence la sensibilité du carbure de calcium à l'oxygène en le chauffant, soit seul, soit avec du sulfate de glucinium. Le mélange porté à 450° puis trempé ne contient pas de sulfure.

Pour une même masse de mélange, le rendement, exprimé en glucinium mis comme sulfate et retrouvé comme sulfure croît en même temps que la température atteinte par exothermie lorsque le rapport moléculaire C_2Ca/SO_4Be croît, pour atteindre une valeur optima lorsque ce rapport tend vers 4. Le rendement reste sensiblement constant lorsque le rapport dépasse 4 (tableau III). Ainsi, pour 90 g. de mélange à proportions optima, la température atteint 980, et le glucinium se retrouve sous trois formes : sulfure : 80,5 o/o, oxyde : 18,5 o/o, sulfate : 0,4 o/o. Il apparaît alors, pour 1 molécule de sulfate mise en œuvre, 7,4 atomes de carbone et 3,7 molécules d'oxyde de calcium.

Tableau III

C_2Ca/SO_4Be . .	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	6
Rendement . .	15,6	26,1	35,8	47,0	62,2	68,7	71,0	69,2	71,3	69,5

Nous admettons la réaction suivante :

$$SO_4Be + 4C_2Ca \rightarrow SBe + 8C + 4CaO$$

La fragilité du carbure de calcium ne permet qu'un bilan approché de sa transformation. De plus, le sulfate de glucinium, déshydraté au préalable, fixe de l'humidité atmosphérique pendant la confection

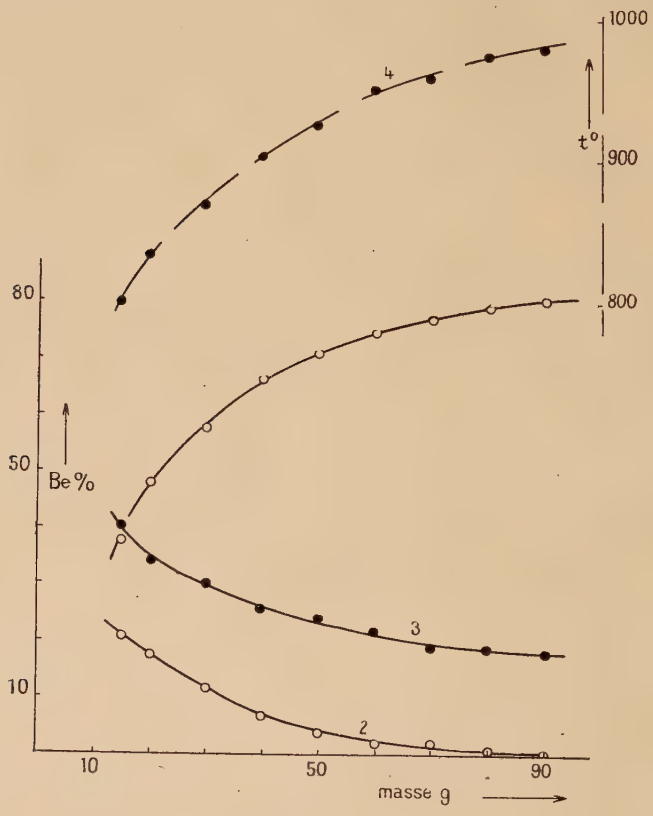


Fig. 7.

des mélanges. On perd un peu de carbure de calcium par hydrolyse avec dégagement d'acétylène pendant la chauffe. Le défaut en carbone et en oxyde de calcium de nos analyses est donc facilement explicable.

La transformation du sulfate de glucinium en sulfure n'est pas quantitative parce que la réduction ne débute qu'à 600°. A cette température, la dissociation du sulfate est déjà notable. De fait, du gaz sulfureux est mélangé à l'azote dès 580°.

Lorsque la masse de mélange pris dans les proportions optima croît, l'étude de la réaction montre l'évolution suivante :

1) le rendement en glucinium retrouvé à l'état de sulfure qui est de 37,9 o/o pour 15 g., croît d'abord assez rapidement puis plus lentement ; il atteint 80,5 o/o pour 90 g. (fig. 7, courbe 1) ;

2) la proportion de glucinium présent sous forme de sulfate après réaction diminue de 20,7 o/o à 0,4 o/o pour 15 et 90 g. respectivement (fig. 7, courbe 2) ;

3) la proportion de glucinium retrouvé sous forme d'oxyde diminue de 40,2 à 18,5 o/o pour 15 et 90 g. respectivement (fig. 7, courbe 3) ;

4) la température atteinte par exothermie s'élève de 802° pour 15 g. à 980° pour 90 g. (fig. 7, courbe 4).

On remarque que les courbes 2 et 3 du glucinium-sulfate et du glucinium-oxyde respectivement ont une allure identique et sont presque parallèles. La proportion de sulfate non réduit en sulfure mais dissocié en oxyde oscille autour de 18,6 o/o. Les pertes par dissociation se font donc presque exclusivement entre 565° et 600°, avant que la réaction ne se déclenche.

De fait, le rendement reste sensiblement le même pour une même masse réactionnelle quand, au lieu de laisser suivre son cours à la réaction amorcée à 600°, on chauffe directement à une température égale ou supérieure à celle atteinte par exothermie. On ne retrouve plus alors de sulfate de glucinium, mais une quantité équivalente d'oxyde (tableau IV) :

Tableau IV

Masse grammes	Température atteinte	Chauffage	Glucinium o/o		
			Sulfate	Oxyde	Sulfure
15	802°	—	20,7	40,2	37,9
15	—	1 000°	0	61,4	38,0
50	927°	—	4	24,6	71,3
50	—	1 000°	0	26,5	72,2

Ainsi donc, le carbure de calcium conduit aux mêmes résultats que le ferait le métal seul, le carbone du carbure restant inutilisé. Ce fait a déjà été relevé à propos de la réduction d'autres composés par le carbure de calcium, en particulier la réduction du sulfure de zinc (Hackspill et Yungfleisch (16)).

CHAPITRE IV

RÉDUCTION DU SULFATE DE GLUCINIUM PAR LE ZINC

L'action du zinc en poudre sur le sulfate de glucinium est comparable à l'action du carbure de calcium. L'étude de la réaction utilise le même appareil et le même mode opératoire : détermination de la température d'amorçage, détermination des proportions optima, influence de la masse.

L'allure générale des phénomènes est la même.

La réaction se déclenche vers 710°, au lieu de 600° pour le carbure de calcium. La courbe de montée de température en fonction du temps manifeste la fusion du zinc à 420°, le métal a tendance à se rassembler au fond du creuset.

Cette ségrégation du zinc se répercute sur les proportions donnant les meilleurs rendements en sulfure de glucinium (tableau V). Le

Tableau V

Zn/SO_4Be	1	2	3	3,5	4	4,5	4,75	5	5,25	6
Rendement.	9,2	23,8	44,5	55,0	57,2	58,2	59,5	58,7	59,6	58,9

rendement est optimum lorsque le rapport Zn/SO_4Be tend vers 4,75, pour une montée de température de 30° par minute, alors que la réaction théorique serait :

$$SO_4Be + 4Zn \rightarrow SBe + 4ZnO$$

Une nouvelle variable doit être considérée : la vitesse de chauffe. La proportion optima des mélanges se rapproche de 4 quand la montée de température s'accélère ; elle s'en éloigne dans le cas contraire ; par exemple : le rapport 4,75, optimum pour une montée de 30° par minute, donne un rendement en sulfure de 59 o/o au lieu de 51 o/o pour une montée de 10° par minute.

Lorsque la masse de mélange, à proportions optima pour une montée de température donnée, augmente de 30 à 80 g., la température atteinte par exothermie monte de 932° à 1 037° (fig. 8, courbe 4), et la proportion de glucinium transformé en sulfure passe de 51,6 o/o à 69,8 o/o (fig. 8, courbe 1). Les rendements sont donc inférieurs à

ceux obtenus avec le carbure de calcium, résultat tout à fait conforme à la différence des chaleurs d'oxydation des deux réducteurs.

Comme pour le carbure de calcium, les courbes glucinium-sulfate et glucinium-oxyde sont sensiblement parallèles (fig. 8, courbes 2 et 3 respectivement). Mais ici, la proportion de sulfate dissocié oscille autour de 31,8 o/o au lieu de 18,6 o/o. Les pertes de sulfate sont donc plus importantes, en raison de la température d'amorçage plus élevée.

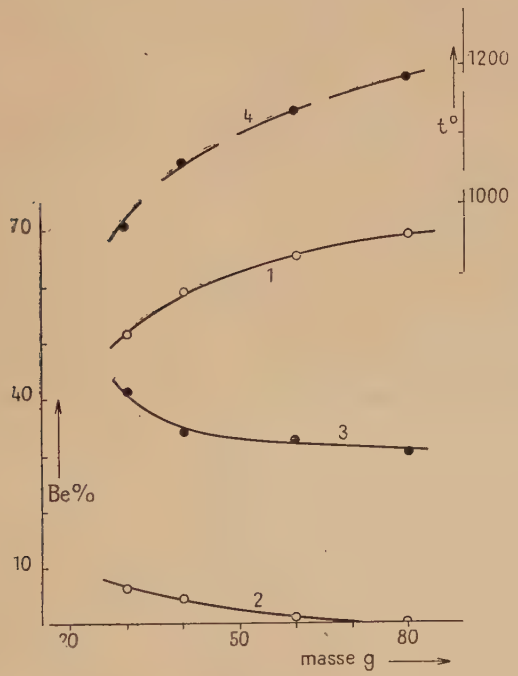


Fig. 8.

L'étude de l'action du carbure de calcium sur le sulfate de glucinium nous a montré que les pertes de sulfate se font presque exclusivement dans la zone de température s'étendant du seuil de dissociation du sulfate au déclenchement de la réduction. Le zinc confirme cette conclusion, et de plus, met en relief l'accroissement de ces pertes avec l'élévation de la température d'amorçage. On aurait donc intérêt à utiliser un réducteur qui provoque une réaction autopropagatrice comme le carbure de calcium et le zinc, mais à une température plus voisine du début de dissociation de sulfate. L'aluminium nous a donné entière satisfaction.

CHAPITRE V

RÉDUCTION DU SULFATE DE GLUCINIUM PAR L'ALUMINIUM

Lorsqu'on chauffe un mélange de sulfate de glucinium et de poudre d'aluminium, une explosion violente se produit. Du sulfure de glucinium et de l'alumine sont formés.

La détermination de la température d'amorçage de cette réaction est possible par la même technique que pour le carbure de calcium ou le zinc, à condition d'opérer sur des masses de mélange inférieures à 3 g. La réaction se déclenche vers 560°. La température atteint presque instantanément 1 200°.

Cette réaction ne peut présenter de l'intérêt que dans la mesure où l'on réussit à la maîtriser.

Un problème identique se posait pour la réduction des oxydes métalliques par l'aluminium avant les travaux de Goldschmidt (17). Il suffit de chauffer le mélange en un point pour déclencher une réaction qui se propage alors à toute la masse.

Ce principe a été appliqué à l'aluminothermie du sulfate de glucinium (fig. 9).

Un mélange de sulfate de glucinium anhydre et de poudre d'aluminium est tassé dans un tube cylindrique en fer — diamètre : 15 mm., hauteur : 100 mm., épaisseur : 1 mm. — préalablement cimenté en position verticale sur un carré de tôle épaisse. Le tube est placé sous une cloche en verre traversée par un courant rapide d'azote. Il n'est pas possible de réaliser un joint liquide étanche en raison du grand dégagement de chaleur au cours de la réaction. Le tout est entouré d'un bâti de briques, car bien que dans la majorité des cas, la réaction progresse de façon assez modérée, elle est parfois explosive, au point de faire voler le tube en éclats.

Une bague à résistance électrique de nichrome, chauffée à 600° et fixée à la partie supérieure du tube, déclenche la réaction. On observe la progression de la réaction par l'incandescence du tube.

Un essai a été fait dans un tube de 2 mm. d'épaisseur et de 30 mm. de diamètre. La masse entrant en réaction à un instant donné développe alors une chaleur telle que le tube fond. Il s'en écoule une pâte visqueuse. Il semble donc y avoir fusion partielle.

Pendant toute la durée de la réaction, le tube fait fusée et projette une poudre blanche qui se colle sur un carton d'amiante disposé horizontalement au-dessus de lui. Ces projections sont d'autant plus importantes que le mélange est moins bien tassé.

Après refroidissement sous azote, on recueille une masse grise, rocailleuse, très dure, amassée au fond du tube.

Sur des parties aliquotes, on détermine le glucinium correspondant au sulfure après attaque à l'acide chlorhydrique N/10 froid, et le glucinium total ainsi que l'alumine après dissolution dans l'acide chlorhydrique 22° Bé bouillant. La première opération est particulièrement longue et nécessite une agitation vigoureuse. Le produit de réaction ne se désagrège que très lentement. La séparation du glucinium et de l'aluminium se fait au carbonate d'ammonium.

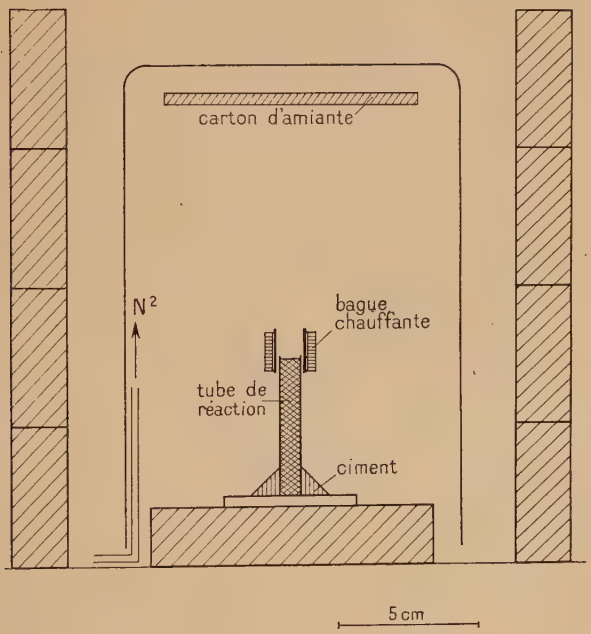


Fig. 9.

Lorsqu'on utilise le sulfate de glucinium et la poudre d'aluminium dans les proportions de la réaction :

$$3SO_4Be + 8Al \rightarrow 4Al_2O_3 + 3SBe$$

la masse grise recueillie après réaction titre de 26 à 31 o/o en sulfure de glucinium, le complément étant de l'alumine et des traces d'oxyde de glucinium. Le titre stoechiométrique en sulfure serait 23,3 o/o. L'alumine manquante est retrouvée sur le carton d'amiante. Elle renferme en moyenne moins de 1 o/o de glucine, mais peut en contenir jusqu'à 3 o/o.

Le rendement moyen de la transformation du sulfate en sulfure est de 92 o/o. Des essais isolés donnent 97 o/o.

Lorsque le sulfate est en excès sur l'aluminium, le titre en sulfure est du même ordre que précédemment, bien que légèrement inférieur parfois. Mais le rendement en sulfate transformé est d'autant plus faible que le défaut en aluminium est plus marqué. Le glucinium correspondant au sulfate non réduit en sulfure se répartit inégalement et de façon variable entre la masse et les projections sous forme d'oxyde. Du gaz sulfureux est formé par dissociation thermique du sulfate.

Lorsque l'aluminium est en excès, les projections sont incandescentes. Il se forme alors du nitrure d'aluminium.

Si l'excès d'aluminium dépasse le double de la quantité théorique, la réaction ne se propage plus d'elle-même, mais s'éteint.

Le taux de sulfuration reste élevé pour des mélanges à composition voisine de la composition théorique. Il diminue rapidement lorsqu'on approche de la zone d'extinction.

Il est possible d'opérer sans protection d'azote. La réaction, amorcée par combustion d'un ruban de magnésium, se fait comme précédemment. Mais le pourcentage de sulfate réduit en sulfure diminue de 20 à 25 o/o. Les pertes se font presque exclusivement en surface où l'on retrouve le glucinium à l'état d'oxyde. Le titre en sulfure au sein de la masse ne diminue que faiblement. Il oscille entre 18 et 26 o/o contre 26 à 31 o/o avec protection.

Les essais de fractionnement en soumettant le mélange sulfure de glucinium-alumine à l'action répétée de solvants organiques anhydres au soxlet sont restés sans résultat. Les deux corps sont insolubles dans la vingtaine de solvants utilisés, comprenant tous les groupements fonctionnels fondamentaux.

Cet échec ne doit pas étonner, le mélange étant obtenu à très haute température.

Remarques. — Nous avons fait sans succès divers autres essais de réduction du sulfate de glucinium.

1) L'action du magnésium en poudre sur le sulfate de glucinium est toujours violemment explosive, même dans les conditions où l'aluminium agit d'une manière relativement modérée.

Des essais ont été faits dans des tubes en fer de 4 mm. de diamètre contenant de 0,5 à 1 g. de mélange. La réaction se produit dans la même zone de température qu'avec l'alumine. Le tube vole en éclats. Les débris sont recouverts d'une pellicule blanche constituée essentiellement par de la magnésie. L'hydrolyse chlorhydrique permet de déceler qualitativement l'ion $S^{=}$.

Ces essais sont dangereux. Ils ont été abandonnés sans faire l'objet d'une étude systématique.

2) Le fractionnement du mélange obtenu par aluminothermie du sulfate de glucinium ayant échoué, la réduction a été tentée par le molybdène et le tungstène qui donnent des oxydes facilement sublimables.

Contrairement à ce qui se passe avec le zinc, le carbure de calcium, l'aluminium et le magnésium, il ne se produit pas de réaction exothermique. En portant la température à 1 000°, une faible quantité d'anhydride molybdique ou tungstique distille, sans doute par suite de réaction entre les gaz de dissociation du sulfate et le molybdène ou le tungstène. La totalité du glucinium est retrouvée à l'état d'oxyde.

3) Le carbure de tungstène, contrairement au carbure de calcium, ne réagit pas avec le sulfate de glucinium.

CHAPITRE VI

ACTION DU SULFURE DE CARBONE SUR LA GLUCINE (1)

L'étude de l'action de la vapeur de soufre sur le sulfate de glucinium a mis en évidence l'inertie de la glucine à la sulfuration par le soufre.

Un autre agent de sulfuration doit être trouvé. En effet, l'hydrogène sulfuré ne convient pas. Comme avec l'hydrogène, l'eau résultant de la réduction hydrolyse une forte proportion de sulfure (p. 185).

Frémy (18), à la suite d'un travail très ancien portant sur la sulfuration de toute une série d'oxydes métalliques, considérait l'action du sulfure de carbone sur la glucine comme inopérante. Mais il n'avait pas dépassé le « rouge sombre ». Nous avons repris l'action du sulfure de carbone sur l'oxyde de glucinium en travaillant à des températures plus élevées.

La glucine, obtenue par pyrolyse d'un carbonate, est placée dans une nacelle en graphite à l'intérieur d'un tube laboratoire en verre de silice, et chauffée par un four à résistance de nichrome (diamètre du fil : 4 mm. (19)). La température est contrôlée à l'aide d'un couple platine-platine rhodium (fig. 10).

Le sulfure de carbone, rectifié et sec, est vaporisé dans un tube en U spécial. L'une des branches se termine par un robinet surmonté d'une éprouvette graduée contenant le liquide. Elle porte une tubu-

(1) Cf. André MM. Chrétien et Pierre Silber. De l'action du sulfure de carbone sur l'oxyde de glucinium. *C. R.*, 1948, 226, 2072.

lure latérale par laquelle arrive de l'azote débarrassé d'oxygène et sec. L'autre branche est connectée par rodage au tube laboratoire. Elle est chauffée à une température convenable par une résistance électrique. A mesure que le sulfure de carbone arrive dans le coude du tube, il est vaporisé et entraîné sur la glucine par l'azote. Les débits ainsi réalisés sont d'une constance remarquable si l'on prend le soin de limiter les variations de niveau du liquide dans l'éprouvette par des additions fréquentes.

Le sulfure de carbone inutilisé dans la réaction est condensé à la sortie de l'appareil dans un ballon refroidi à la glace pilée.

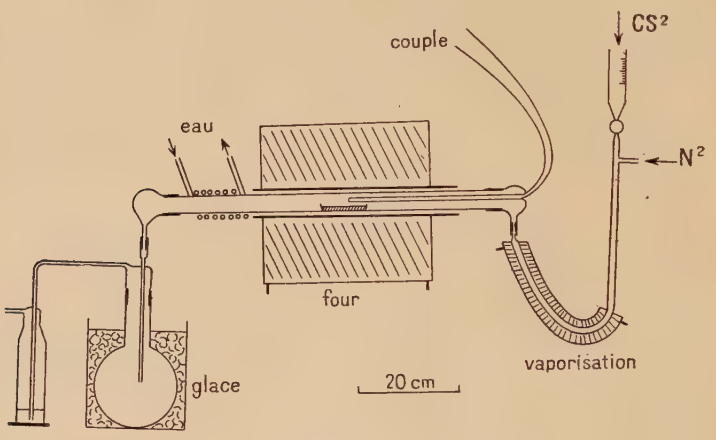


Fig. 10.

L'appareil est soigneusement purgé à l'azote avant chaque sulfuration et pendant le refroidissement.

On peut utiliser le verre de silice jusque vers 1 200°. Au delà, du sulfure de silicium est formé, donnant, par sublimation, un feutrage de fines aiguilles blanches à la sortie du four. Nous avons remarqué que le dépôt de charbon, dû à la dissociation du sulfure de carbone, accélère l'attaque de la silice et abaisse la température à laquelle débute cette attaque. Il a fallu limiter nos essais en température et en durée, afin d'assurer la parfaite étanchéité indispensable à la manipulation du sulfure de carbone à haute température.

L'analyse du produit de réaction est conduite comme dans le cas de l'action de la vapeur de soufre sur le sulfate de glucinium en présence de charbon.

Aucune trace de sulfure n'apparaît au-dessous de 700°, même après 3 heures de séjour de la glucine dans le sulfure de carbone, quel que soit le débit de ce dernier.

A partir de 800°, du sulfure de glucinium est formé. Le rendement, rapporté au métal ou au soufre, est fonction du débit du sulfure de carbone, de la température, de la durée de contact.

La courbe rendement-débit a la même allure à toute température (fig. 11). Elle s'élève tout d'abord assez vite, puis s'abaisse lentement. Un débit optimum est manifesté, qui se déplace vers les débits plus grands quand la température s'élève. Ainsi, le taux de transformation maximum de glucinium en sulfure est 12,9 à 1 000° pour un débit optimum de 70 cm^3 CS^2 compté liquide (courbe 1), et 29,2 à 1 116° pour un débit de 100 cm^3 (courbe 2).

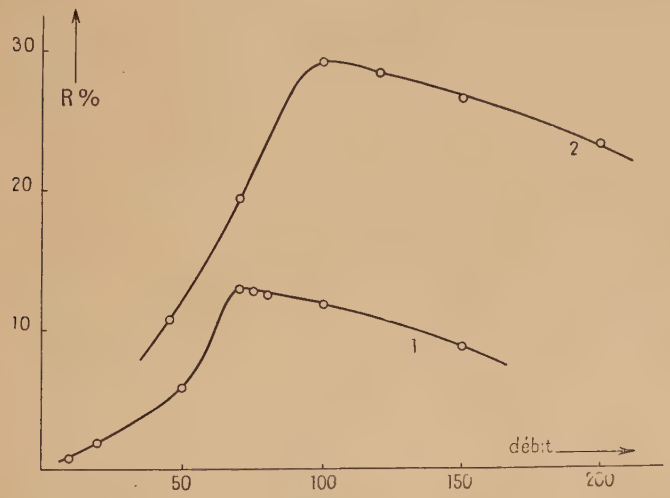


Fig. 11.

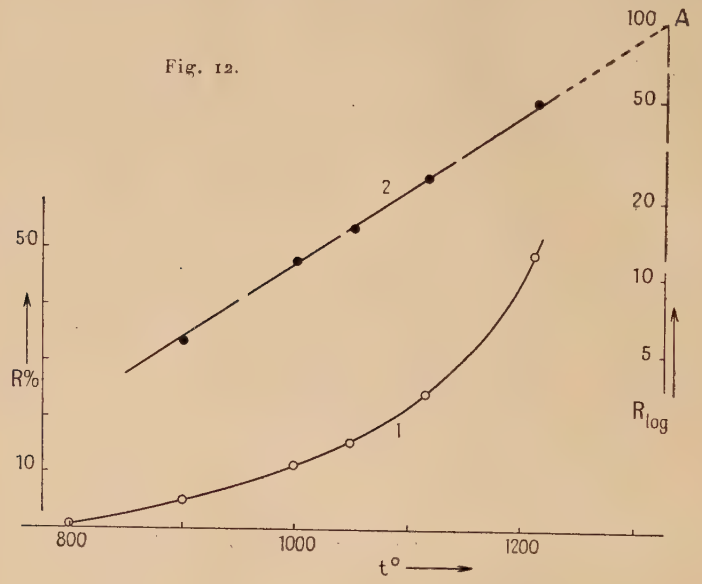
Le rendement en sulfure, pour un temps donné, varie avec la température suivant une courbe à allure exponentielle. Pour une heure, avec le débit optimum, il s'élève à 49,2 o/o quand la température monte à 1 210°, partant de moins de 1 o/o à 800° (fig. 12, courbe 1). La droite logarithmique donne par extrapolation 1 325° pour la sulfuration totale de la glucine dans les conditions ci-dessus fixées (fig. 12, courbe 2).

La production de sulfure est augmentée notablement quand on prolonge le contact de la glucine et du sulfure de carbone. Il y a sensiblement proportionnalité jusqu'à 3 heures de contact, et la pente de la droite augmente avec la température (fig. 13). Le rendement est respectivement 12,9 et 37,5 après 1 heure et 3 heures à 1 000°, 19,2 et 51,8 à 1 116°.

A partir de 3 heures de contact, un peu avant à 1 116°, la droite

s'infléchit d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, traduisant ainsi un ralentissement de la réaction. Ce ralentissement est attribuable au dépôt de charbon divisé qui souille intime-

Fig. 12.



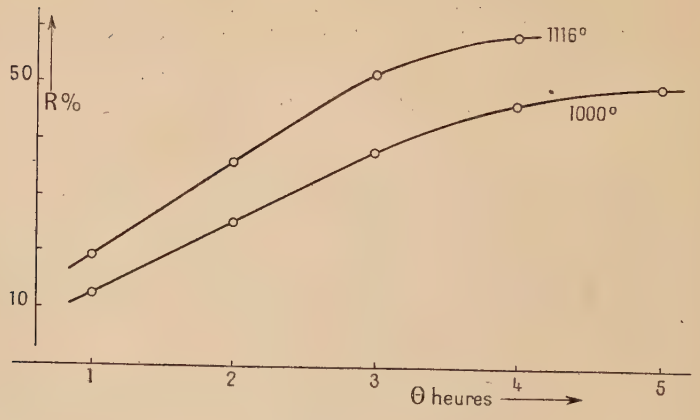


Fig. 13.

ment le produit de la nacelle en quantité proportionnelle à la température et à la durée, mais avec une tendance marquée à s'accumuler en surface ; par exemple, pour 4 heures de contact à 1 116°, on trouve

534 mg. de charbon dans la nacelle, le tiers environ formant en surface une couche compacte de 2 mm. d'épaisseur.

Ce charbon peut être éliminé en chauffant le produit à 1 000° dans un courant de soufre (il se reforme alors du sulfure de carbone), ou par lévigation dans du bromure d'éthyle.

De plus, du charbon se dépose sur toute la partie chaude du tube laboratoire.

Le rendement en sulfure rapporté au soufre varie d'une manière analogue au rendement rapporté au glucinium pour les trois variables considérées. Mais il est toujours très petit : 4,1 o/o comme rendement maximum à 1 210° pendant 1 heure au lieu de 49,2 o/o pour le glucinium.

La faible valeur de ce rendement montre qu'une petite partie seulement du sulfure de carbone est utilisée. De fait, on condense du sulfure de carbone après traversée du tube laboratoire. Le liquide est souillé par du soufre.

Tous ces faits s'accordent pour montrer que la sulfuration de la glucine exige la dissociation préalable du sulfure de carbone qui commence à être perceptible vers 800°.

Une confirmation supplémentaire en est donnée (tableau VI). Pour les mêmes températures : 1 116° et 1 000°, le rapport de sulfuration de la glucine est initialement voisin du rapport de dissociation du sulfure de carbone — égal à 1,45 d'après Koref (20). L'interdépendance des deux phénomènes se trouve donc bien établie. Le rapport de sulfuration diminue à partir de 3 heures de contact : le ralentissement de la réaction discuté plus haut se retrouve ici.

Tableau VI

Rapport de sulfuration $\frac{1\ 116^\circ}{1\ 000^\circ}$.	1,48	1,42	1,38	1,27
Durée en heures	1	2	3	4

Le changement de sens de la variation du taux de transformation à débit croissant, avec une pente plus faible au delà du maximum, n'infirme pas cette conclusion. Il manifeste une vitesse finie de la dissociation du sulfure de carbone.

L'action du sulfure de carbone sur la glucine forme donc du sulfure de glucinium avec un bon rendement par rapport au métal et une vitesse convenable dès 1 200°, mais avec un très mauvais coefficient d'utilisation du soufre.

DEUXIÈME PARTIE

RÉACTIONS EN MILIEUX ORGANIQUES ANHYDRES

Avant de tenter la transformation du chlorure de glucinium en sulfure, nous avons cherché à utiliser, comme produit de départ, d'autres composés du glucinium.

Le choix possible n'est pas considérable. Les composés minéraux autres que les halogénures se prêtent mal à la manipulation en milieu organique, soit par leurs propriétés propres, soit par les propriétés de leurs produits de décomposition éventuels. Les sels des monoacides organiques ne sont bien accessibles que sous leur forme basique que l'on écrit habituellement : $(R\text{-}CO\text{-}O)_6OBe_4$. Ils se subliment, se dissolvent, cristallisent sous cette forme (formiate, acétate, propionate...). Les sels des diacides cristallisent avec 2 ou 3 molécules d'eau. On ne sait pas les obtenir anhydres avant leur décomposition en anhydride d'acide et oxyde de glucinium, voire même sans entraîner une dégradation plus poussée du radical organique (oxalate, malonate, camphorate..., salicylate — l'acide salicylique se comporte vis-à-vis du glucinium comme un diacide).

I) L'*acétylacétonate de glucinium* semblait tout indiqué. Sa préparation la plus commode est celle préconisée par Biltz (2) : double décomposition dans l'eau neutre entre un sel de glucinium et l'acétylacétonate d'ammonium ; l'acétylacétonate de glucinium précipite ; il est purifié par sublimation à 120° dans un courant de gaz carbonique.

Nous ne pouvons que confirmer la grande stabilité de ce composé, et en particulier l'impossibilité de couper la liaison glucinium-oxygène du radical organique. Parmi les nombreuses tentatives que nous avons faites, citons seulement deux exemples :

1) essai à l'état vapeur, en tube scellé :

Un tube en verre épais, garni d'acétylacétonate, est vidé à la pompe à palettes, puis rempli d'hydrogène sulfuré ; après 2 heures de chauffe à 250°, l'acétylacétonate et l'hydrogène sulfuré sont récupérés intacts ; à 300°, l'acétylacétonate se décompose en charbonnant, sans altérer l'hydrogène sulfuré ;

2) essai à l'état fondu :

Un mélange de soufre et d'acétylacétonate est chauffé à reflux avec un peu de benzène qui, en se condensant, lave l'acétylacétonate qui s'est déposé par sublimation sur les parois du récipient ; après 3 heures, 98,5 o/o de l'acétylacétonate initial sont récupérés par sublimation ; il ne s'est pas formé de sulfure.

II) Le *phénate de glucinium* aurait pu donner des résultats intéressants. Nous avons mis au point une méthode originale de préparation du phénate : décomposition du chlorure de glucinium en suspension dans du benzène porté à 60°, par du phénol. La réaction suivante est complète :

$$Cl_2Be + 2C_6H_5OH \rightarrow (C_6H_5O)_2Be + 2ClH\nearrow$$

Le dégagement de gaz chlorhydrique s'arrête lorsque tout le chlorure est transformé.

Le phénate de glucinium est très sensible à l'humidité ; l'hydrolyse régénère le phénol et précipite de l'hydroxyde de glucinium. Il se décompose avant de fondre à 325° en charbonnant. Contrairement à l'acétylacétonate, il est insoluble dans les solvants organiques usuels. Comme l'acétylacétonate, il ne se laisse pas transformer en sulfure.

On peut également préparer le phénate de glucinium dans d'autres liquides non-solvants du chlorure (tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone), alors qu'il ne précipite pas par action du phénol sur une solution de chlorure de glucinium: Nous discuterons cette propriété plus loin. L'hydrogène sulfuré et le phénol ont un comportement analogue vis-à-vis des suspensions et des solutions de chlorure de glucinium. Leur comparaison permettra de mieux dégager les modalités de réaction de ce chlorure en milieu organique.

Chlorure de glucinium. — Il est préparé par action du tétrachlorure de carbone sur de la glucine, obtenue par pyrolyse d'un carbonate. Besson (21) a montré que c'est là un excellent moyen pour chlorurer la glucine à condition d'utiliser une température et un débit bien déterminés.

La vaporisation du tétrachlorure et l'entraînement de la vapeur se font comme pour le sulfure de carbone (p. 204). Le tube laboratoire, en verre de silice, est chauffé par deux fours électriques (fig. 14). Le premier occupe une position fixe du côté arrivée du tétrachlorure. Il sert à la chloruration. La glucine est placée sur toute sa longueur dans le tube laboratoire même. Le deuxième four, de dimensions plus réduites, est mobile le long du tube laboratoire du côté sortie. L'appareil se termine par une sécurité à solution alcaline et une colonne à chaux sodée.

Notre dispositif permet d'effectuer dans le même appareil, en deux temps, la chloruration de la glucine et la purification du chlorure formé.

1) *Chloruration.* — Les deux fours sont bout à bout ; le four fixe est maintenu à 700°, le four mobile à 200° ; le débit de tétrachlorure est 1/2 cm³ liquide par minute.

2) *Purification par sublimation.* — Après avoir coupé l'arrivée de tétrachlorure, le débit d'azote est augmenté ; le four mobile est

déplacé lentement (1 cm. par minute) vers la sortie pour chasser les traces de tétrachlorure qui n'a pas réagi et le peu d'hexachloroéthane qui se forme toujours pendant la chloruration ; il est ramené ensuite à sa position initiale.

Le bouchon-rodage de sortie est remplacé par une longue allonge en pyrex, refroidie extérieurement par un serpentin de plomb à circulation d'eau ; le four fixe est alors porté à 1 000°, le four mobile à 600°. En déplaçant ce dernier, on pousse le chlorure de glucinium dans l'allonge.

Cette allonge sert d'entonnoir par lequel on verse le liquide étudié aussitôt la sublimation terminée. En effectuant la chloruration et la sublimation dans le même appareil, et la dissolution ou la mise en

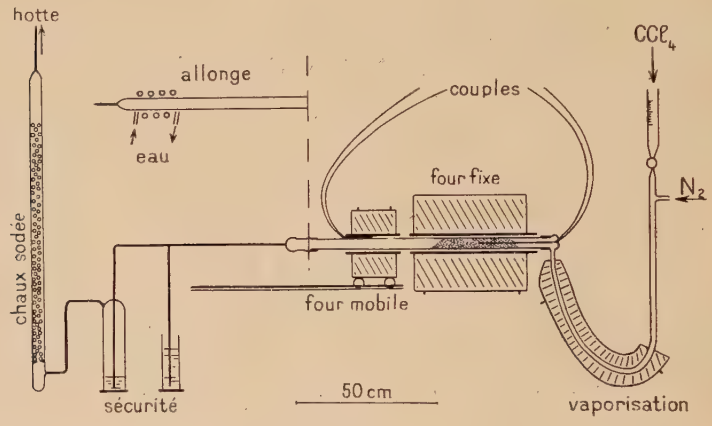


Fig. 14.

suspension dans l'allonge, on évite tout contact du chlorure, extrêmement hygroscopique, avec l'humidité atmosphérique.

Manipulation des solutions et des suspensions de chlorure. — Les solutions et les suspensions de chlorure de glucinium sont sensibles à l'humidité, qui hydrolyse le chlorure avec production d'acide chlorhydrique et précipitation de glucine. Elles doivent être manipulées dans des appareils spéciaux, analogues à des variantes près à ceux décrits par Heubel (22), permettant la saturation à l'hydrogène sulfuré ou l'addition de solutions phénoliques sous agitation, la filtration et le séchage des précipités à l'abri de l'air. Toutes ces opérations se font sous courant d'azote débarrassé d'oxygène et sec (fig. 2, partie A).

Analyse des solides. — Les solides ainsi isolés sont analysés de préférence suivant une technique employée par Schmidt (23) pour le

chlorure de glucinium : la dissolution du solide s'effectue en vase clos. Sur des parties aliquotes de la solution ainsi obtenue, on détermine le glucinium et le chlore par gravimétrie comme oxyde de glucinium et comme chlorure d'argent respectivement.

Produits organiques. — Les liquides organiques sont soigneusement débarrassés de leur humidité selon les méthodes courantes, appropriées à chaque type : éther et benzène à l'aide de sodium, alcools à l'aide de baryte caustique, acétone, chloroforme, tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone, et pyridine à reflux sur du chlorure de calcium. Ils sont immédiatement utilisés après rectification.

Le phénol est distillé plusieurs fois de suite sous pression réduite.

Gaz sulfhydrique. — Il est obtenu par hydrolyse à l'eau froide de sulfure d'aluminium, procédé qui fournit un produit de très grande pureté. La préparation du sulfure d'aluminium et son hydrolyse, le stockage du gaz sulfhydrique et sa purification sont décrits par Nielsen (14), du même laboratoire.

CHAPITRE PREMIER

COMPORTEMENT DU CHLORURE DE GLUCINIUM EN MILIEU ORGANIQUE LIQUIDE

L'hydrogène sulfuré ne réagit pas avec le chlorure de glucinium en solution organique, quelles que soient : sa durée de passage, la nature du solvant, la concentration du chlorure, la température de la solution.

Dans les liquides utilisables, la solubilité du chlorure de glucinium va de pair avec celle du gaz chlorhydrique : les deux corps sont très solubles ; la solubilité de l'hydrogène sulfuré est relativement faible (solubilités respectives du chlorure de glucinium, du gaz chlorhydrique et de l'hydrogène sulfuré d'après Schmidt (23), Landolt et Börnstein (24), Seidell (25)).

On supposerait donc volontiers que la solubilité élevée du gaz chlorhydrique et la solubilité très faible de l'hydrogène sulfuré empêchent toute réaction de ce dernier avec le chlorure.

Nous verrons par la suite que ces différentes solubilités conditionnent effectivement le comportement du chlorure de glucinium en milieu organique, sans avoir cependant un rôle dominant dans le cas des solutions.

1) Action de l'hydrogène sulfuré sur les suspensions de chlorure de glucinium

La présence d'hydrogène sulfuré dans une suspension de chlorure de glucinium y provoque la formation de petites quantités de gaz chlorhydrique qui se dégage.

Des essais ont été faits dans le benzène, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone. L'hydrogène sulfuré y barbote à raison de 4 litres la première heure, 1/2 litre/heure les suivantes : la saturation est alors bien assurée. Il passe dans des absorbeurs à lessive de soude concentrée à la sortie du ballon de réaction. Cette dernière est rapidement saturée : l'excès d'hydrogène sulfuré la traverse, mais le gaz chlorhydrique qu'il entraîne réagit sur les composés sulfurés du sodium pour rester en solution à l'état de chlorure de sodium.

En fin d'expérience, les ions sulfhydriques sont éliminés par l'acide nitrique à chaud, et l'acide chlorhydrique recueilli est dosé gravimétriquement comme chlorure d'argent.

Le solide en suspension dans le liquide organique est séparé par filtration, séché sous courant d'azote, puis dissous dans de l'eau légèrement nitrique. Des parties aliquotes de la solution ainsi obtenue servent à déterminer le glucinium et le chlore.

Le tableau VII donne les résultats exprimés en grammes, pour des expériences de 48 heures, avec 20 g. de chlorure environ en suspension dans 500 cm^3 de liquide :

Tableau VII

	1 Be total du solide	2 Cl calculé pour Cl_2Be	3 Cl total du solide	4 Cl de ClH	5 Somme de Cl présent
Benzène	2,40	18,87	18,38	0,39	18,77
Tétrachlorure de carbone	2,18	17,14	16,65	0,30	16,95
Sulfure de carbone .	2,36	18,55	18,02	0,27	18,29

Le chlore présent dans le solide (colonne 3) est en défaut sur le chlore du chlorure de glucinium initial (colonne 2). La comparaison des colonnes 5 et 2 (somme du chlore présent dans le solide et recueilli sous forme d'acide chlorhydrique, d'une part, chlore du chlorure de glucinium initial d'autre part) montre que le chlore dégagé sous forme de gaz chlorhydrique (colonne 4) comble la diffé-

rence, aux erreurs d'analyse près. Ces erreurs portent surtout sur le chlore du solide, malgré la mise en solution en vase clos suivant la méthode de Schmidt (23).

De plus, l'ion sulfhydrique apparaît lors de la mise en solution du solide. Sa détermination sur l'ensemble de la suspension est peu précise. Mais au cours de la réaction, il se forme des grumeaux qui flottent une fois l'agitation arrêtée, alors que le chlorure se dépose. Ces grumeaux sont séparés par filtration, séchés sous courant d'azote, et analysés : ion sulfhydrique par gravimétrie comme sulfate de baryum, après oxydation par l'eau oxygénée ammoniacale, chlore et glucinium comme précédemment. Leur composition est très variable :

	Be o/o	Cl o/o	S o/o	Total
Echantillon 1	12,4	71,3	11,2	94,9
» 2	11,7	74,2	11,8	97,7
» 3	12,7	74,7	7,8	95,0
» 4	16,4	44,0	37,2	96,6
» 5	12,9	68,1	15,7	96,7

En plus du glucinium, du chlore et du soufre, ils contiennent de 2,4 à 5,1 o/o de matières organiques dont la présence se manifeste par un charbonnement à la calcination.

Du chlorure de glucinium est donc transformé en sulfure, mais en quantité très faible. Le benzène donne les résultats les plus sensibles.

Notons que dans le benzène et le tétrachlorure de carbone, la solubilité de l'hydrogène sulfuré est légèrement supérieure à celle du gaz chlorhydrique ; les deux solubilités sont relativement faibles (Landolt et Börnstein (24), Seidell (25)).

Les données relatives au sulfure de carbone manquent. Leur détermination serait d'ailleurs rendue fort aléatoire par la tension de vapeur élevée de ce liquide. Les résultats comparables obtenus dans le benzène, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone permettent de penser que la solubilité de l'hydrogène sulfuré et du gaz chlorhydrique dans ce dernier est du même ordre que dans les premiers nommés.

La petite proportion de chlorure de glucinium transformé par l'hydrogène sulfuré, la faible différence de solubilité de l'hydrogène sulfuré et du gaz chlorhydrique dans les liquides utilisés, donnent des indications, mais ne permettent pas l'établissement de conclusions nettes quant aux facteurs qui régissent le comportement du chlorure de glucinium dans les liquides qui ne le dissolvent pas.

2) Action du phénol sur les suspensions de chlorure de glucinium

Le phénol, sans action sur les solutions de chlorure de glucinium, agit sur ce dernier en suspension dans le benzène, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone. Il se forme du phénate de glucinium insoluble ; du gaz chlorhydrique se dégage. Ce dernier est entraîné par un courant d'azote dans une quantité connue de soude titrée pour dosage en retour.

La quantité d'acide ainsi recueilli correspond au chlore du chlorure de glucinium transformé en phénate, quelles que soient la nature et la température du liquide, la concentration du phénol, la quantité de chlorure en suspension. Le phénol est transformé en tribromophénol pour son dosage. La détermination du glucinium et du chlore s'effectue par les méthodes mentionnées précédemment.

La quantité stœchiométrique de phénol ne suffit pas à la transformation totale du chlorure suivant la réaction :

$$Cl_2Be + 2C_6H_5OH \rightarrow (C_6H_5O)_2Be + 2ClH\nearrow.$$

Ainsi à 20°, dans 500 cm³ de benzène renfermant 12,5 g. de phénol et 5,2 g. de chlorure en suspension (rapport moléculaire $C_6H_5OH/Cl_2Be = 2{,}04$), la proportion de chlorure transformé en phénate est de 93 o/o. Un équilibre semble s'établir qui se déplace suivant les lois classiques :

1) une élévation de température provoque une diminution de solubilité du gaz chlorhydrique ; il en résulte qu'à 60°, 97 o/o du chlorure sont transformés, contre 93 o/o à 20° ;

2) l'addition de phénol amène un nouveau dégagement de gaz chlorhydrique ; la réaction devient complète si la quantité de phénol ajouté est suffisante ; on arrive au même résultat en partant d'une solution phénolique saturée avec un excès de phénol comme corps de fond ;

3) la solubilité du phénol dans le benzène augmente considérablement lorsque sa température s'élève ; elle passe de 21,8 g./litre à 16° à 872,4 g./litre à 45° (Seidell (25)). Il s'ensuit que pour un même volume de benzène, la quantité de chlorure transformé est beaucoup plus élevée à chaud, et que pour une même quantité de chlorure la transformation est beaucoup plus rapide ; par exemple : à 60°, 70 g. de chlorure sont transformés en 3 heures environ, alors que la transformation de 5 g. demande 6 heures à 20°, toutes conditions étant identiques par ailleurs.

Ces expériences accentuent le rôle des solubilités respectives du

réactif et du produit de réaction. La réaction est d'autant plus rapide et d'autant plus complète que la différence entre les solubilités du phénol et du gaz chlorhydrique est plus marquée.

3) Complexes organiques du chlorure de glucinium

Dans les essais précédents, le chlorure de glucinium est utilisé tel qu'il se présente après sublimation, sous forme de blocs compacts d'aiguilles enchevêtrées qui se désagrègent difficilement et jamais complètement, même sous agitation vigoureuse. Afin d'obtenir une division plus grande et d'offrir une plus grande surface à l'action de l'hydrogène sulfuré, nous avons fait tomber goutte à goutte une solution éthérée de chlorure de glucinium dans un liquide non-solvant du chlorure porté à une température telle que le solvant s'évapore, permettant la précipitation de ce chlorure.

Notre choix s'est arrêté sur le benzène comme milieu réactionnel, liquide non-solvant ayant donné les résultats les plus marquants précédemment. De tous les liquides utilisables, c'est le couple benzène-éther qui possède le plus grand écart des températures d'ébullition. De plus, les deux sont facilement obtenus parfaitement anhydres à l'aide de sodium.

L'expérience porte sur 50 cm^3 de solution éthérée (166 g. de chlorure au litre) et 250 cm^3 de benzène maintenu à 60° par un bain de glycol. De l'hydrogène sulfuré barbote dans le benzène, traverse un piège refroidi par de la glace pilée et est absorbé par une solution alcaline.

Contrairement à ce que nous attendions, le chlorure de glucinium ne précipite pas. L'éther semble être retenu en solution. L'hydrogène sulfuré n'a aucune action. Le rapport Cl/Be de la solution reste égal à 2. Il faut une ébullition très forte pour que l'éther distille lentement en même temps que se dépose un solide blanc qui se trouve être du chlorure de glucinium pur.

L'échec de cet essai, dont le trait marquant est la difficulté de précipitation du chlorure, nous a conduit à examiner de plus près la solution éthérée de chlorure de glucinium.

Solution éthérée de chlorure de glucinium. — Refroidie à 0°, une telle solution se sépare en deux couches. La couche inférieure dépose des cristaux blancs, qui se décomposent lentement à l'air avec dégagement d'éther et d'acide chlorhydrique, violemment par action de l'eau avec précipitation de glucine. Le tableau VIII donne les résultats d'analyse de cristaux de préparation distincte :

Tableau VIII

	Cl o/o	Be o/o	$(C_2H_5)_2O$ o/o	Rapport $\frac{(C_2H_5)_2O}{Cl_2Be}$
Trouvé	30,52 30,76 30,47	3,93 3,89 3,96	65,55 65,35 65,57	2,030 2,044 2,019
Calculé pour Cl_2Be, $2(C_2H_5)_2O$ . .	31,47	3,95	64,98	2

Comme pour le chlorure de glucinium, le chlore est en défaut. Ce déficit est mis sur le compte de l'hydrolyse du produit avec départ d'acide chlorhydrique. L'éther, donné par différence, se trouve donc en excès. Il s'ensuit que le rapport $(C_2H_5)_2O/Cl_2Be$ est calculé en prenant le glucinium comme base de détermination du pourcentage de chlorure.

La couche inférieure, à partir de laquelle se déposent les cristaux, a une composition assez voisine de ceux-ci avec un léger excès, variable, d'éther. Pour 1 molécule de chlorure de glucinium, on trouve 2,35 à 3,22 molécules d'éther, l'excès étant le moins élevé en début de cristallisation. La composition de la couche supérieure, par contre, varie dans de très larges limites, mais sa concentration en chlorure est toujours très inférieure à celle des critaux; par exemple : 1 molécule de chlorure de glucinium pour 11,65 molécules d'éther en début de cristallisation.

Par refroidissement, une solution éthérée de chlorure de glucinium dépose donc un complexe de formule brute Cl_2Be, $2(C_2H_5)_2O$. Ce complexe est soluble dans le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, le benzène, liquides qui ne dissolvent pas le chlorure. Toutes ces solutions sont colorées en jaune.

Solutions du complexe chlorure de glucinium-éther dans le benzène. — A 20°, 50 cm³ de benzène dissolvent 20,6 g. de complexe, donnant une solution qui ne commence à distiller qu'à 69° alors que la tension de vapeur du mélange correspondant de benzène et d'éther sans-chlorure atteint 760 mm. à 65°5 (par interpolation dans le réseau de courbes de saturation de Schmidt (26)). Ce phénomène est encore plus accentué pour des solutions plus concentrées. Ainsi, à 75°, on obtient une solution qui renferme 57,25 g. de complexe pour 50 cm³ de benzène, et qui ne commence à distiller qu'à 78°4 au lieu de 52°6 pour le mélange correspondant de benzène et d'éther.

C'est là une preuve de grande stabilité pour ce complexe. Nous voyons dans cette stabilité le facteur déterminant de l'inertie de solutions éthérées de chlorure de glucinium à l'action de l'hydrogène sulfuré et du phénol.

L'éther n'est pas un solvant privilégié du chlorure de glucinium. La dissolution de ce dernier dans d'autres solvants organiques se fait toujours de façon violente avec grand dégagement de chaleur et coloration de la solution. Lebeau (5) déjà signale l'existence d'une combinaison du chlorure de glucinium avec l'alcool éthylique. Par ailleurs, Fricke (27) et ses collaborateurs ont préparé des complexes du type $1Cl_2Be$, $2R$ avec toute une série de composés organiques, y compris l'éther. Il semble donc que la conclusion qui résulte de notre étude des solutions benzéniques du complexe chlorure de glucinium-éther puisse s'étendre à d'autres liquides organiques solvants de ce chlorure :

la formation de complexes entre le chlorure de glucinium et ses solvants organiques, et la stabilité de ces complexes sont les facteurs déterminant de l'inertie des solutions organiques du chlorure de glucinium à l'action de l'hydrogène sulfuré et du phénol.

Rappelons que, plus haut, il a été reconnu que le facteur régissant la possibilité de réaction du chlorure de glucinium en milieu organique liquide est la solubilité des différents réactifs et des produits de réaction dans le milieu choisi.

Le gaz chlorhydrique est très soluble dans les solvants du chlorure de glucinium, alors que l'hydrogène sulfuré et le phénol y sont relativement peu solubles, propriétés qui s'ajoutent à la formation de complexe très stable pour empêcher la mise en jeu du chlorure.

Dans les liquides non-solvants du chlorure de glucinium, le gaz chlorhydrique est très peu soluble ; les réactifs agissent d'autant mieux que leur solubilité est plus grande, et il convient d'opérer dans des conditions favorables à l'augmentation de cette solubilité (abaissement de température pour l'hydrogène sulfuré, élévation pour le phénol). Sulfure et phénate de glucinium sont insolubles dans ces liquides.

Une troisième possibilité va se présenter au chapitre suivant : décomposition du chlorure de glucinium avec formation d'un composé soluble dans le milieu réactionnel.

Remarque. — Alors que l'hydrogène sulfuré n'a aucune action sur la solution benzénique du complexe chlorure de glucinium-éther quelle que soit la température de la solution et la dilution du complexe, une forte concentration de phénol dans une solution benzénique diluée et chaude le décompose lentement avec précipitation de phénate de glucinium et dégagement de gaz chlorhydrique. Cette

décomposition, faisant intervenir l'augmentation considérable de solubilité du phénol par élévation de température, impliquerait qu'en solution diluée, le complexe ait tendance à se dissocier. Cette hypothèse expliquerait aussi la possibilité de précipiter du chlorure de glucinium en soumettant une solution benzénique de complexe à une ébullition énergique.

CHAPITRE II

SUR L'EXISTENCE DU CHLORURE DE TRICHLOROMÉTHYL-GLUCINIUM ET DU BIS-(TRICHLOROMÉTHYL)-GLUCINIUM (1) EN SOLUTION DANS LE CHLOROFORME

Il a pu paraître étonnant que le chloroforme ne figure pas dans le groupe de réactions utilisant des liquides non-solvants du chlorure de glucinium. En effet, il était admis jusqu'alors que le chlorure de glucinium y est « pratiquement insoluble ». De plus, le chloroforme serait plus avantageux que chacun des trois liquides non-solvants étudiés quant aux solubilités respectives de l'hydrogène sulfuré (23,3 g./litre) et de l'acide chlorhydrique (1,8 g./litre) (Landolt et Börnstein (24)).

En fait, nous avions fait des essais, mais un déficit inaccoutumé en glucinium fut révélé dans la phase solide, glucinium retrouvé en solution. Dès que du chlorure de glucinium et du chloroforme sont mis en contact, du gaz chlorhydrique se dégage et le chloroforme se colore légèrement en jaune.

Avant d'aborder l'étude proprement dite de l'action du chlorure de glucinium sur le chloroforme, deux précisions nous paraissent indispensables :

1) La stabilité du chloroforme est telle que recouvert d'une couche aqueuse légèrement nitrique et évaporé à travers cette couche, il ne lui abandonne pas d'halogène. Des vérifications multiples en faisant varier les conditions d'évaporation n'ont jamais révélé l'existence d'ions chlore dans la couche aqueuse. Elles impliquent que, si du chlore est trouvé, il doit être lié différemment que dans le chloroforme.

Le chloroforme traité par le chlorure de glucinium donne un test positif par cette méthode (Cl : gravimétriquement comme ClAg).

---

(1) Nous adoptons la « Nomenclature de Liège », cf. V. Grignard, *Traité de Chimie Organique*, 1, 1083.

L'évaporation de la prise d'analyse se fait de préférence sur bain de sable à une température légèrement inférieure au point d'ébullition du chloroforme afin d'éviter les projections.

2) La représentation de l'évolution de la réaction considérée est facilitée par l'établissement du rapport du nombre d'atomes de chlore au nombre d'atomes de glucinium trouvés dans un litre de solvant à un instant donné, chlore ainsi qu'il est défini au paragraphe précédent, glucinium déterminé gravimétriquement comme oxyde. Pour le calcul de ce rapport, il faut tenir compte de la solubilité du gaz chlorhydrique dans le chloroforme.

E. J. Williams (28) signale qu'en vase ouvert, la saturation du chloroforme en gaz chlorhydrique est difficile à atteindre. Nous avons déterminé la quantité de gaz chlorhydrique retenue par le chloroforme dans notre appareil, toutes conditions expérimentales étant identiques par ailleurs. Le gaz chlorhydrique servant à la saturation du chloroforme provient d'une réaction de préparation de phénate de glucinium suivant notre méthode décrite page 214.

Dans ces conditions, la solubilité du gaz chlorhydrique dans le chloroforme est de 0,67 g./litre. Cette correction est effectuée sur le chlore trouvé plus haut, avant le calcul du rapport atomique Cl/Be, en admettant que la variation de solubilité du gaz chlorhydrique du fait de la présence d'un composé du glucinium dans le chloroforme est négligeable.

L'expression [Cl/Be] est le rapport du nombre d'atomes de chlore en solution — à l'exclusion du chlore du chloroforme et de celui du gaz chlorhydrique — d'une part, au nombre d'atomes de glucinium de la solution, d'autre part. Il aura toujours cette signification par la suite.

L'étude de l'action du chlorure de glucinium sur le chloroforme se fait dans un appareil dont les caractéristiques sont données page 210.

La seule particularité en est une arrivée supplémentaire d'azote dans la partie supérieure du ballon de réaction. Cet azote, de débit très faible (1/2 litre/heure), balaie de bas en haut la partie libre du ballon et entraîne le gaz chlorhydrique dégagé vers des absorbeurs garnis d'une quantité connue de soude titrée. Les pertes de chloroforme par évaporation sont ainsi rendues négligeables. La soude non consommée est dosée par acidimétrie. L'acide chlorhydrique libéré dans la réaction est connu par différence.

I) Action du chlorure de glucinium sur le chloroforme a 20°

Le tableau IX donne les résultats pour 25 g. environ de chlorure mis en suspension dans 1 litre de chloroforme.

Tableau IX

1 Durée heures	2 Be g.	3 Cl g.	4 Cl/Be	5 Δt	6 ΔBe g.	7 ΔCl g.	8 Cl de ClH	9 Cl (7) + (8)	10 Cl de Cl_2Be
14	0,52	4,11	1,689	6	0,13	0,70	0,36	1,06	1,07
20	0,65	4,81	1,613						
26	0,74	5,15	1,532	18	0,24	0,94	0,94	1,89	1,90
44	0,99	6,09	1,398						
64	1,16	6,49	1,276	4	0,05	0,17	0,22	0,39	0,41
68	1,21	6,66	1,258						
72	1,25	6,73	1,234	20	0,11	0,14	0,71	0,85	0,85
92	1,36	6,87	1,162						
116	1,46	6,96	1,096						
140	1,53	6,99	1,047						
164	1,59	7,07	1,026	48	0,06	0,11	0,38	0,49	0,50
212	1,65	7,18	1,003						
284	1,69	7,23	0,991	96	0,01	0,03	0,04	0,07	0,09
380	1,70	7,26	0,988						

Les durées sont relevées en heures.

Les prises d'analyse sont de 5 cm^3 pendant l'évolution du système. Elles sont de 50 cm^3 en fin d'expérience, afin d'augmenter la précision des dosages. Les résultats sont ramenés à 1 litre de solvant.

Le rapport Cl/Be est calculé ainsi qu'il est défini plus haut.

Δt représente l'intervalle de temps (en heures) entre deux prélèvements d'analyse, ΔBe l'augmentation de la quantité de glucinium dans 1 litre de solvant pendant l'intervalle Δt, ΔCl l'augmentation de la quantité de chlore dans 1 litre de solvant pendant le même intervalle Δt (chlore du gaz chlorhydrique inclus).

Le chlore dégagé sous forme de gaz chlorhydrique dans l'intervalle Δt figure dans la colonne 8.

Le chlore total mis en jeu dans la réaction est reporté dans la colonne 9 (Cl de 7 + Cl de 8).

A titre comparatif, la colonne 10 donne le chlore correspondant au glucinium ΔBe passé en solution dans l'intervalle Δt, calculé en admettant que ce glucinium provient du chlorure Cl_2Be.

La quantité de glucinium dissous dans le chloroforme croît d'abord rapidement, puis plus lentement pour tendre progressivement vers une limite de façon asymptotique. La courbe 1 de la figura 15 montre que cette limite est pratiquement atteinte en 380 heures.

En même temps, le rapport Cl/Be diminue et tend de la même manière vers la valeur 0,988, atteinte après 380 heures également (fig. 15, courbe 2).

Une fois le système arrivé à cette limite, il reste en suspension du chlorure de glucinium, dont la pureté a été contrôlée.

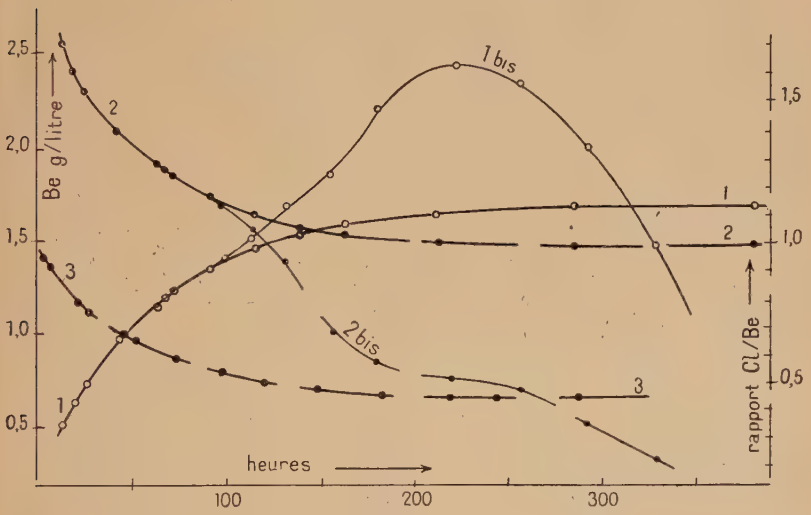


Fig. 15.

Quel que soit l'excès de chlorure de glucinium, le terme de la réaction semble rester le même : sensiblement 1,7 g. de glucinium dissous par litre, avec un rapport Cl/Be égal à 0,988 $\pm$ 0,006. Seule la vitesse d'aboutissement au terme de la réaction varie : avec 50 et 70 g. environ de chlorure de glucinium au départ, il ne faut plus que 330 respectivement 310 heures, contre 380 heures avec 25 g.

L'indépendance de l'état final du système vis-à-vis de la quantité de chlorure de glucinium mise en excès permet d'admettre que cette réaction s'arrête dès que la solution chloroformique est saturée d'un composé dont la solubilité, rapportée au glucinium, est de 1,7 g./litre. Cette conclusion est confirmée par l'addition de chloroforme frais dans une solution arrivée au terme de la réaction en présence d'un excès de chlorure. Le dégagement de gaz chlorhydrique reprend.

pour ne s'arrêter que lorsque la concentration en glucinium et le rapport Cl/Be de la limite initiale sont atteints.

La comparaison des colonnes 9 et 10 du tableau IX met en relief la bonne concordance du bilan expérimental de répartition du chlore, d'une part, et du chlore correspondant au glucinium passé en solution (calculé en admettant que ce glucinium provient du chlorure), d'autre part. Quel que soit l'instant choisi, tout se passe comme si seul le chlore du chlorure participe à la réaction.

Il est donc établi que le chloroforme et le chlorure de glucinium ont une action mutuelle.

Cette action est facilement détectée par la formation de gaz chlorhydrique. L'hydrogène nécessaire à la formation de cet acide ne pouvant provenir que du chloroforme, nous proposons la réaction suivante :

$$Cl_3CH + Cl_2Be \rightarrow Cl_3C - Be - Cl + ClH\nearrow$$

Un glucinien mixte : chlorure de trichlorométhyl-glucinium est donc formé en solution.

Une réaction totale entre le chlorure de glucinium et le chloroforme suivant la réaction proposée devrait aboutir à un rapport Cl/Be égal à 1, mais jamais inférieur à cette valeur. L'expérience a toujours donné un résultat inférieur à 1. La moyenne est 0,988, le nombre le plus bas : 0,982. Si cette différence ne procède pas d'incertitudes analytiques, deux explications sont possibles :

1) La solubilité du gaz chlorhydrique dans les solutions chloroformiques de glucinien mixte est inférieure à sa solubilité dans le chloroforme seul ; le facteur de correction dû au chlore présent sous forme de gaz chlorhydrique est trop fort, d'où le rapport Cl/Be inférieur à l'unité (Même si le chlorure de glucinium n'était pas hygroscopique, ce qui permettrait de connaître avec précision la quantité prise au départ, la détermination séparée du chlore lié au glucinium et du chlore présent sous forme de gaz chlorhydrique poserait un problème analytique des plus délicats).

2) Il se peut que la réaction ne s'arrête pas au glucinien mixte qui ne consomme, pour sa formation, que l'un des halogènes du chlorure de glucinium. Le deuxième chlore de ce dernier pourrait être susceptible de réagir avec une nouvelle molécule de chloroforme. Ce solvant se trouve toujours en grand excès sur le glucinien mixte présumé (1,7 g. en glucinium au litre à la saturation correspondrait à 30,7 g. de glucinien). Nous serions alors en présence d'un équilibre situé très près du glucinien mixte. Cette notion d'équilibre va reparaître et sera précisée plus loin.

Remarque. — La valeur assez proche de 2 du rapport Cl/Be en début d'expérience est en faveur de l'hypothèse d'une très faible solubilité du chlorure de glucinium dans le chloroforme.

II) Influence de l'humidité

Les résultats précédents sont obtenus en attachant un soin particulier à éviter tout contact de la solution avec l'humidité atmosphérique.

Un essai a été fait, au cours duquel l'air ambiant est admis dans le ballon de réaction après 92 heures de contact entre le chloroforme et le chlorure de glucinium à l'abri de l'humidité. A ce moment, la solution renferme 1 36 g. de glucinium au litre, pour un rapport Cl/Be égal à 1,162 (tableau X).

La quantité de glucinium en solution croît beaucoup plus rapidement que dans l'évolution normale (fig. 15, courbe 1 *bis*, issue de la courbe 1 à l'abscisse 92 heures). Le glucinium passé en solution manifeste un maximum marqué, avant de tomber à une valeur bien inférieure à la limite atteinte à l'abri de l'humidité. Dans l'exemple choisi, le maximum est à 2,43 g./litre pour 220 heures.

Tableau X

1 Durée heures	2 Be g.	3 Cl g.	4 Cl/Be
92	1,36	6,87	1,162
100	1,42	6,43	1,132
114	1,53	6,37	1,037
132	1,69	6,13	0,924
156	1,84	5,43	0,686
180	2,26	5,28	0,572
220	2,43	5,15	0,514
256	2,34	4,69	0,480
292	2,01	3,24	9,356
328	1,49	1,9	0,231

En même temps, le rapport Cl/Be subit une chute notable avec une zone d'inflexion dans la région du maximum de solubilité en glucinium (fig. 15, courbe 2 *bis*, issue de la courbe 2 à l'abscisse 92 heures).

Le solide en suspension n'est plus du chlorure de glucinium pur : dissous dans l'éther, il laisse un résidu de glucine.

L'hydrolyse d'une solution chloroformique du glucinien mixte présumé, décantée de son excès de chlorure, suit sensiblement le même cours que celui qui vient d'être décrit. Mais l'hydroxyde formé reste maintenant en suspension ; il n'est plus entraîné au fond du ballon par l'excès de chlorure, une fois l'agitation arrêtée. Il gêne considérablement les prélèvements d'analyse, au point d'enlever toute précision aux déterminations analytiques.

1) Après un temps suffisant, 98,6 o/o du glucinium initialement en solution sont retrouvés à l'état d'oxyde après filtration et calcination de l'hydroxyde formé.

Gilman et Schultze (29) signalent que l'hydrolyse des organo-gluciniens classiques précipite de l'hydroxyde de glucinium. L'hypothèse de la présence d'un glucinien dans notre solution chloroformique n'est donc pas exclue.

2) Du gaz chlorhydrique est produit pendant l'hydrolyse, mais la totalité du chlore hydrolysable ne se dégage pas sous cette forme.

3) La propriété des solutions de nombreux composés du glucinium de dissoudre de la glucine expliquerait l'augmentation de la quantité de glucinium en solution et la diminution du rapport Cl/Be. Le maximum de solubilité en glucinium correspondrait à une saturation en glucine.

Etant donnée la fragilité des conclusions relatives à l'étude des mixtes comprenant du chlorure de glucinium, de l'hydroxyde de glucinium et de l'eau (Sidgwick et Lewis (10). Parsons (30), Parsons et Robinson (31), Stock et Prætorius (32), Spitzin (33)), on se fera facilement une idée sur la complexité de notre système si une parfaite étanchéité n'est pas assurée.

III) Sur l'existence du bis-(trichlorométhyl)-glucinium en solution dans le chloroforme

Dans le but d'isoler le glucinien mixte présumé, une de ses solutions chloroformiques a été concentrée par distillation du solvant.

Le tableau XI montre l'évolution de 250 cm³ de solution dont le rapport Cl/Be est 0,993 au départ. La distillation est interrompue à trois reprises et des prélèvements d'analyse pour la détermination du chlore et du glucinium sont faits sur le système refroidi.

Tableau XI

	Be dans 5 cm³	Cl dans 5 cm³	Cl/Be
Départ	8,46	36,36	0,993
1re distillation . .	9,19	33,82	0,844
2e » . .	11,52	30,69	0,604
3e » . .	33,38	71,03	0,516

A aucun stade de la distillation, la solution ne dépose de solide par refroidissement. Elle devient de plus en plus visqueuse. Après la troisième distillation, représentant une concentration au quart du volume initial, on est en présence d'une pâte élastique qui se prête mal aux prélèvements d'analyse.

La distillation de solutions distinctes conduit à des pâtes de composition variable.

Tout le glucinium reste en solution ; il n'en a jamais été retrouvé dans le distillat. Pendant toute la durée de la distillation, du gaz chlorhydrique se dégage ; le rapport Cl/Be diminue à mesure que la concentration augmente.

L'évolution du système dans ces essais de distillation fait reparaître l'hypothèse d'un deuxième stade dans la réaction entre le chlorure de glucinium et le chloroforme, hypothèse déjà envisagée lors de la discussion des résultats obtenus à température ambiante. La confirmation, impossible alors pour les raisons analytiques mentionnées, est apportée par les expériences qui suivent.

L'appareil est modifié afin de permettre l'ébullition à reflux. L'arrivée supplémentaire d'azote, qui entraîne le gaz chlorhydrique dégagé dans la réaction, est aménagée à la partie supérieure du réfrigérant.

Le tableau XII donne les résultats pour 1 litre de solution chloroformique saturée en glucinien mixte. Les colonnes 1 à 3 ont la même signification que pour le tableau IX.

Tableau XII

1 Durée heures	2 Be g.	3 Cl g.	4 Cl/Be	5 Δt	6 ΔCl g.	7 Cl de ClH
0	1,69	7,22	0,982			
4	1,69	6,26	0,941	4	0,18	0,174
8	1,70	6,09	0,912			
22	1,70	5,27	0,788	6	0,24	0,237
28	1,71	5,03	0,752			
46	1,71	4,54	0,674	7	0,18	0,176
53	1,71	4,36	0,649			
74	1,72	3,98	0,591	24	0,36	0,358
98	1,72	3,62	0,537			
122	1,72	3,32	0,501	24	0,11	0,105
146	1,72	3,21	0,475			
182	1,73	3,03	0,448	36	0,04	—
218	1,73	2,99	0,441			
242	1,73	2,97	0,437	24	—	—
286	1,73	2,98	0,442			

Le rapport Cl/Be est calculé à partir des résultats de dosage sans faire de correction de solubilité du gaz chlorhydrique : cette solubilité, déterminée à froid sur du chloroforme saturé à froid puis maintenu au reflux pendant trois heures, est de l'ordre des erreurs de dosage.

Δt est l'intervalle de temps entre deux prélèvements d'analyse, ΔCl la diminution de la quantité de chlore dans 1 litre de solvant pendant l'intervalle Δt.

Le chlore recueilli sous forme d'acide chlorhydrique pendant l'intervalle Δt figure dans la colonne 7.

La concentration en glucinium doit être considérée comme constante malgré une légère augmentation en fonction du temps. Une perte inévitable de solvant en est la cause.

Le rapport Cl/Be diminue pour tendre de façon asymptotique vers une limite. La courbe représentant la variation de ce rapport en fonction du temps montre que cette limite est sensiblement atteinte au bout de 200 heures avec la valeur $0{,}442 \pm 0{,}005$ (fig. 15, courbe 3).

La comparaison des colonnes 6 et 7 du tableau XII met en relief la bonne concordance entre la diminution de la quantité de chlore trouvé en solution, d'une part, et le chlore recueilli sous forme d'acide chlorhydrique, d'autre part. La réaction proposée est donc la suivante :

$$\underset{(a)}{Cl_3C-Be-Cl} + HCCl_3 \rightleftarrows \underset{(b)}{Cl_3C-Be-CCl_3} + ClH.$$

Comme pour le premier stade de la réaction, l'hydrogène nécessaire à la formation de gaz chlorhydrique ne peut provenir que du chloroforme.

Il semble donc bien se former un glucinien symétrique de formule $Cl_3C-Be-CCl_3$: bis-(trichlorométhyl)-glucinium.

Si (a) et (b) sont respectivement le nombre de molécules de glucinien mixte et de glucinien symétrique dans 1 litre de solvant, la définition même du rapport Cl/Be donne :

$$\frac{Cl}{Be} = \frac{(a)}{(a)+(b)}.$$

La réaction s'arrête sensiblement pour $Cl/Be = 0{,}442$. Les valeurs correspondantes du chlore et du glucinium sont connues par l'analyse. En séparant les inconnues et en résolvant, on trouve : $(a) = 0{,}084$, et $(b) = 0{,}106$.

Ces nombres ne peuvent être qu'approchés. Nous savons, en effet, qu'à l'ébullition la solubilité du gaz chlorhydrique dans le chloroforme n'est pas nulle. De plus, cette solubilité peut être modifiée par la présence dans le chloroforme de composés du glucinium.

En somme, ces derniers résultats se soumettent à la même discussion que ceux obtenus à 20°.

IV) Ebullition d'une suspension de chlorure de glucinium dans le chloroforme

L'évolution des suspensions de chlorure de glucinium dans le chloroforme est très lente à froid. Il est possible de l'accélérer par ébullition à reflux. Le rapport Cl/Be tombe rapidement au-dessous de la valeur caractéristique du glucinien mixte (0,867 après 5 heures et 0,844 après 10 heures). mais la quantité de gaz chlorhydrique dégagé est toujours supérieure à celle qui peut se former à partir du chlorure de glucinium, même en admettant que tout le glucinium en solution s'y trouve à l'état de glucinien symétrique.

Le chlorure de glucinium en excès reste inaltéré.

L'odeur âcre du solvant et l'apparition de gouttelettes huileuses brunes, qui ne contiennent pas de glucinium, font penser à une condensation du chloroforme avec élimination de gaz chlorhydrique.

L'investigation de ce phénomène, qui relève plus spécialement du domaine de la chimie organique, n'a pas été poussée plus loin.

En résumé, le chloroforme n'est pas inerte au chlorure de glucinium. Une simple mise en contact suffit à provoquer une réaction, très lente, d'un type paraissant nouveau, au cours de laquelle il se forme du gaz chlorhydrique. L'hydrogène nécessaire à la formation de cet acide ne peut provenir que du chloroforme.

Bien que les réactions les plus importantes du chloroforme se fassent par ses halogènes (obtention d'orthoesters à partir d'alcoolates métalliques — obtention de carbylamines avec les amines primaires — obtention de carbures du type triphénylméthane par condensation avec des carbures aromatiques), on trouve néanmoins un indice de la mobilité relative de l'hydrogène des dérivés trihalogenés du méthane dans leurs réactions de condensation avec des carbures éthyléniques chlorés ; par exemple (Sabanejeff (34)) :

$$CHCl = CHCl + HCCl_3 \rightarrow CH_2Cl - CHCl - CCl_3$$
$$CCl_2 = CCl_2 + HCCl_3 \rightarrow CHCl_2 - CCl_2 - CCl_3$$

Nous proposons, pour l'interprétation de l'action du chlorure de glucinium sur le chloroforme, une réaction qui fait intervenir l'hydrogène du chloroforme et l'halogène du chlorure pour former du gaz chlorhydrique et un organo-glucinien. Rappelons que l'on passe facilement du chlorure de glucinium aux gluciniens mixtes (Gilman et Schultze (29)).

Notre hypothèse rend parfaitement compte de l'évolution de la réaction, telle qu'elle apparaît par l'établissement des bilans de répartition du chlore et du glucinium après analyse chimique.

Les organogluciniens : $Cl_3C — Be — Cl$ et $Cl_3C — Be — CCl_3$, n'ont pas pu être isolés. La concentration des solutions, par distillation sous pression normale ou réduite, conduit à des pâtes de composition variable, sans jamais provoquer de cristallisation par refroidissement. L'addition de liquides organiques anhydres tels que le sulfure de carbone ou le tétrachlorure de carbone, dans lesquels les organogluciniens pourraient être insolubles, n'amène aucune précipitation. La grande miscibilité du chloroforme avec d'autres solvants éventuels des gluciniens, en particulier l'éther, fait échouer toute tentative d'extraction.

Nous avons cherché sans réussite, à identifier les organogluciniens présumés dans leurs solutions chloroformiques par la technique des spectres Raman.

CHAPITRE III

DE L'ACTION DE CHLORURE DE GLUCINIUM SUR LE BROMOFORME

Nous avons constaté que le chlorure de glucinium réagit avec le bromoforme. Le mode opératoire est le même que pour le chloroforme. Le bromoforme, normalement stabilisé par de l'alcool éthylique (0,5 o/o), est préalablement purifié par congélation fractionnée jusqu'à identité et constance des points de fusion et de congélation.

Très sensible à l'action de la lumière et de la chaleur, le bromoforme est moins robuste que le chloroforme. L'eau réagit dans des proportions appréciables, même à froid et à l'abri de la lumière. La méthode analytique employée dans le cas du chloroforme (p. 218) ne peut donc être utilisée que pour la détermination du glucinium. Le problème s'en trouve singulièrement compliqué.

En effet, du fait de cette décomposition facile du bromoforme, le bilan complet de la répartition des halogènes liés autrement qu'au carbone du composé trihalogéné n'est pas caractéristique de la réaction entre le bromoforme et le chlorure de glucinium, contrairement au cas du chloroforme. Il en résulte que l'établissement d'un rapport analogue au rapport Cl/Be des solutions chloroformiques — si commode pour l'interprétation de l'évolution des suspensions de chlorure de glucinium dans le chloroforme — est sans intérêt pour l'étude de l'action mutuelle de ce chlorure et du bromoforme.

Il a fallu se limiter au dosage du glucinium de la solution, d'une part, et de l'halogène dégagé sous forme de gaz chlorhydrique, d'autre part.

La réaction, bien que très lente encore, est plus rapide avec le bromoforme qu'avec le chloroforme, et une plus forte proportion de chlorure de glucinium est consommée. Ainsi, la quantité de glucinium dissoute dans 1 litre de bromoforme s'élève à 2,6 g. après 90 heures, au lieu de 1,7 g. après 380 heures dans le chloroforme.

Pendant les premières heures de contact, il se dégage uniquemen du gaz chlorhydrique, sensiblement à raison d'une molécule-gramme pour un atome-gramme de glucinium passé en solution. Cet acide ne peut se former à partir du chlorure de glucinium qu'au détriment de l'hydrogène du bromoforme :

$$Br_3CH + Cl_2Be \rightarrow Br_3C - Be - Cl + ClH\nearrow$$

La réaction se fait donc par l'hydrogène du composé trihalogéné et par l'halogène du chlorure de glucinium. Ce processus n'était pas apparent pour le chloroforme en raison de l'identité de l'halogène pour les deux corps réagissants.

Après une trentaine d'heures de contact, le gaz chlorhydrique dégagé au cours de la réaction entraîne du gaz bromhydrique en quantité décelable par la méthode de Lestra (insolubilité du bromure d'argent en solution ammoniacale N/2). Si le contact se prolonge, la proportion de ce corps peut s'élever jusqu'à 1,8 o/o (dosage iodométrique sur une prise d analyse séparée, après oxydation en bromate par l'hypochlorite de sodium et élimination de l'excès d'oxydant par le formiate de sodium). De plus, du brome libre apparaît en solution dans le bromoforme. La fragilité de ce dernier en est la cause. Malgré toutes les précautions prises, une décomposition partielle du bromoforme n'a pu être évitée. Dans ces conditions, la méthode utilisée ne permet pas de préciser le terme de la réaction entre le chlorure de glucinium et le bromoforme.

Remarque. — L'addition de chlorure de glucinium à une solution d'iodoforme dans le benzène y provoque la formation de traces de gaz chlorhydrique. Mais la réaction principale consiste en une dégradation de l'iodoforme, encore plus fragile que le bromoforme, avec mise en liberté d'iode.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Un examen bibliographique fait ressortir que les composés du glucinium les plus communs, sulfate et oxyde notamment, n'ont pas pu être transformés en sulfure. Une première partie de ce travail est consacrée à l'étude de l'obtention de sulfure à partir de ces composés, par voie sèche et avec des techniques appropriées aux différents agents utilisés.

Le même but a été recherché, partant de composés relativement faciles à préparer à un degré de pureté très poussé mais d'une manipulation délicate (acétylacétonate, phénate, chlorure de glucinium), en opérant dans des conditions telles que leur sublimation ou leur hydrolyse ne puisse pas jouer : en solution ou en suspension dans des liquides organiques anhydres. Le comportement curieux et inattendu du chlorure dans ces milieux nous a fait dévier de l'objectif initial en raison de l'intérêt présenté par les phénomènes rencontrés.

Cette étude est formée de deux parties, l'une par voie sèche, l'autre par voie humide. Chacune nous a permis de dégager les modalités qui permettent ou favorisent les actions.

I

1) *Contrairement à ce qui était admis, le sulfate de glucinium est réductible en sulfure ;* les réducteurs hydrogénés, susceptibles de former de l'eau à laquelle le sulfure est particulièrement sensible, sont à éviter.

Le molybdène, le tungstène et le carbure de tungstène n'ont aucune action sur le sulfate.

Le magnésium réagit trop violemment pour permettre une étude détaillée.

Nous avons étudié systématiquement l'action de la vapeur de soufre, de l'oxyde de carbone, du carbure de calcium, du zinc, et de l'aluminium. L'aluminium donne les meilleurs résultats ; nous les attribuons :

a A la température de début de réaction qui est inférieure au seuil de dissociation thermique du sulfate : il ne se perd pas de sulfate avant le déclenchement de la réduction ; la proportion de sulfate réduit en sulfure diminue à mesure que cette température s'élève au-dessus du seuil de dissociation, que le réducteur soit solide (aluminium, carbure de calcium, zinc) ou gazeux (soufre, oxyde de carbone).

b) A la vitesse de réaction : l'aluminium, plus encore que le carbure de calcium et le zinc, marque là un très net avantage : la réac-

tion, très exothermique, se propage d'elle-même après amorçage; elle est pratiquement instantanée; pendant la réduction, les pertes de sulfate par dissociation sont très faibles.

Avec le soufre et l'oxyde de carbone, par contre, il faut entretenir la réaction : la vitesse de dissociation devient rapidement supérieure à la vitesse de réduction, et l'écart correspondant augmente quand la température s'élève.

La température de début de réduction est d'autant plus basse, et le taux de sulfuration d'autant plus élevé que la chaleur d'oxydation du réducteur est plus forte.

2) *L'action du sulfure de carbone sur la glucine, considérée jusqu'alors comme inopérante, forme du sulfure de glucinium* avec un bon rendement par rapport au métal et une vitesse convenable dès 1 200°, mais avec un très mauvais coefficient d'utilisation du soufre.

Tout porte à croire que la dissociation du sulfure de carbone joue un rôle déterminant dans cette réaction.

II

1) Notre étude comparative de l'action de l'hydrogène sulfuré et du phénol sur le chlorure de glucinium en solution ou en suspension dans des liquides organiques anhydres établit *que les solubilités respectives des réactifs et des produits de réaction conditionnent le comportement du chlorure de glucinium dans ces milieux, sans avoir cependant un rôle dominant dans le cas des solutions.*

a) Chlorure, sulfure et phénate de glucinium étant insolubles dans le benzène, le tétrachlorure de carbone, ou le sulfure de carbone, les solubilités de l'hydrogène sulfuré et du phénol, d'une part, du gaz chlorhydrique, d'autre part, déterminent l'ampleur et la vitesse des réactions possibles dans ces milieux. L'hydrogène sulfuré n'est que légèrement plus soluble que le gaz chlorhydrique, la proportion de chlorure de glucinium transformée en sulfure est donc très petite; la bonne solubilité du phénol, par contre, permet une décomposition totale du chlorure.

Il convient d'opérer dans des conditions qui ont pour effet d'augmenter la solubilité du réactif et de diminuer celle du produit de réaction. Ainsi, l'ébullition d'une solution de phénol dans du benzène contenant du chlorure de glucinium en suspension nous a donné une excellente méthode de préparation du phénate de glucinium; la réaction est complète :

$$Cl_2Be + 2C_6H_5OH \rightarrow (C_6H_5O)_2Be + 2ClH\nearrow$$

b) Le facteur déterminant de l'inertie des solutions organiques du chlorure de glucinium à l'action de l'hydrogène sulfuré et du phénol

est la formation de complexes relativement stables entre le chlorure et ses solvants. De plus, la solubilité du gaz chlorhydrique dans les solvants du chlorure de glucinium est supérieure à celles de l'hydrogène sulfuré et du phénol, propriétés qui s'ajoutent à la formation de complexes pour empêcher la mise en jeu du chlorure.

2) *Le chloroforme et le bromoforme ne sont pas inertes au chlorure de glucinium. Une simple mise en contact suffit à provoquer une réaction, très lente, d'un type paraissant nouveau, au cours de laquelle du gaz chlorhydrique est formé.*

a) L'évolution de la réaction avec le chloroforme, contrôlée par l'établissement des bilans de répartition du chlore et du glucinium, manifeste deux stades :

A température ambiante (20°), il se forme du chlorure de trichlorométhyl-glucinium qui reste en solution :

$$Cl_2Be + HCCl_3 \rightarrow Cl_3C-Be-Cl + ClH\nearrow$$

On s'arrête sensiblement à ce stade dès que le chloroforme est saturé en glucinien mixte, quel que soit l'excès de chlorure de glucinium en suspension.

A l'ébullition, le glucinien mixte réagit à son tour sur le chloroforme, d'une manière analogue au chlorure de glucinium, en formant le glucinien symétrique : bis-(trichlorométhyl)-glucinium. Mais ici la réaction n'est pas complète :

$$Cl_3C-Be-Cl + HCCl_3 \rightleftarrows Cl_3C-Be-CCl_3 + ClH$$

Les organogluciniens ainsi révélés n'ont pas pu être isolés, ni par cristallisation, ni par relargage, ni par extraction.

b) La fragilité du bromoforme rendrait trop délicate une interprétation complète de son comportement vis-à-vis du chlorure de glucinium. Pendant les premières heures de contact, il ne se dégage que du gaz chlorhydrique, comme avec le chloroforme, conformément à la réaction :

$$Cl_2Be + HCBr_3 \rightarrow Br_3C-Be-Cl + ClH\nearrow$$

C'est donc le chlore du chorure de glucinium qui est détaché pour former du gaz chlorhydrique avec l'hydrogène du dérivé trihalogéné.

Au total, notre travail établit les conditions qui permettent d'obtenir du sulfure de glucinium à partir du sulfate ou de l'oxyde. Il révèle de nouvelles réactions du chlorure et manifeste notamment l'existence de dérivés organo-gluciniens d'un type nouveau, croyons-nous.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. Wöhler. — *Pogg. Ann.*, 1828, **13**, 779.
(2) W. Biltz. — *Z. anorg. Chem.*, 1913, **82**, 438.
(3) W. Zachariasen. — *Z. phys. Chem.*, 1926, **119**, 201.
(4) E. Tiede, F. Goldschmidt. — *Ber.*, 1929, **62**, 758.
(5) P. Lebeau. — *Ann. Chim. Phys.*, 1899, **7**, 16, 460.
(6) P. Lebeau. — *C. R.*, 1898, **126**, 1272.
(7) K. Mietleitner, H. Steinmetz. — *Z. anorg. Chem.*, 1913, **82**, 9.
(8) Gmelin. — *Beryllium*, 1930, **26**.
(9) Ch. L. Parsons. — *J. Am. Soc.*, 1904, **26**, 1436.
(10) N. V. Sidgwick, N. B. Lewis. — *J. Chem. Soc.*, 1926, **124**, 1289.
(11) F. Krauss, H. Gerlach. — *Z. anorg. Chem.*, 1924, **140**, 70.
(12) H. T. S. Britton, A. J. Allmand. — *J. Chem. Soc.*, 1921, **119**, 146.
(13) Y. Longi. — *Thèse, Strasbourg*, 1943.
(14) K. Nielsen. — *Thèse, Paris*, 1947.
(15) G. Marchal. — *C. R.*, 1922, **175**, 270.
(16) L. Hackspill, Yungfleisch. — *C. R.*, 1946, **223**, 182.
(17) Goldschmidt. — *Z. Elek.*, 1898, **4**, 494.
(18) Frémy. — *Ann. Chim. Phys.*, 1851, **3**, 38, 326.
(19) Wyss. — *Thèse, Paris*, 1948.
(20) Koref. — *Z. anorg. Chem.*, 1910, **66**, 73.
(21) J. Besson. — *Dipl., Paris*, 1942.
(22) J. Heubel. — *Thèse, Paris*, 1948.
(23) J. M. Schmidt. — *Thèse, Paris*, 1929.
(24) Landolt, Börnstein. — *Physikalisch-Chemische Tabellen.*
(25) Seidell. — *Sol. of inorganic and metalorganic compounds.*
(26) G. C. Schmidt. — *Z. phys. Chem.*, 1926, **121**, 239.
(27) R. Fricke. — *Z. anorg. Chem.*, 1926, **39**, 317.
(28) E. J. Williams. — *Chem. N.*, 1921, **122**, 62.
(29) H. Gilman, F. Schultze. — *J. am. chem. soc.*, 1927, **49**, 2904.
(30) Ch. L. Parsons. — *J. Am. Soc.*, 1904, **26**, 721.
(31) Ch. L. Parsons, W. O. Robinson. — *J. Am. Soc.*, 1906, **28**, 568.
(32) A. Stock, P. Praetorius, O. Priesz. — *Ber.*, 1925, **58**, 1572.
(33) V. Spitzin. — *Z. anorg. chem.*, 1930, **189**, 345.
(34) Sabanejeff. — *Ber.*, 1876, **9**, 1810.

LE DIPHÉNYL-9.10 DIHYDROXY-1.4 ANTHRACÈNE ET SES DÉRIVÉS

ÉTUDE EN RELATION AVEC L'UNION LABILE DE L'OXYGÈNE AU CARBONE

Par M. Georges BICHET

INTRODUCTION

La photooxydation du diphényl-9.10 diméthoxy-1.4 anthracène a permis la découverte, par Charles Dufraisse et Léon Velluz [1], du premier photooxyde dissociable à température ambiante. Nous avons repris cette étude, d'une part, afin d'examiner le comportement des dérivés dialcoxylés-1.4 du diphénylanthracène et, d'autre part, afin de préciser les propriétés du dihydroxy-1.4 diphénylanthracène. Nous nous sommes heurtés, dès le début, à un certain nombre d'anomalies.

Le diphényl-9.10 dihydroxy-1.4 anthracène (III), que nous avons pu obtenir directement par hydrogénation catalytique de la diphényl-9.10 anthraquinone-1.4 (I), est autooxydable à l'air en milieu neutre et surtout alcalin. Par contre, en acide fort, il se transforme directement et intégralement en la γ-dicétone correspondante : le diphényl-9.10 dicéto-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène (II), qui est la forme stable. Inversement, nous avons pu mettre en évidence une possibilité d'énolisation de cette dicétone par action des organomagnésiens. Ces phénomènes de desmotropie céto-énolique, quelque peu inattendus pour un para-diphénol, ont reçu une première interprétation.

La caractérisation de la forme dicétonique a été réalisée sans difficulté notable; il n'en a pas été de même pour la forme diphénolique. Ses solutions, extrêmement sensibles à l'air, aux acides et aux alcalis, sont en effet peu maniables. De ce fait, nous avons été amenés, très rapidement, à ne plus le considérer comme une matière première éventuelle pour la préparation de ses dérivés, en particulier de ses diéthers. Nous avons tenu néanmoins, en dépit de ces difficultés, à en préparer le diéther méthylique. Le diphényl-9.10 diméthoxy-1.4 anthracène (VIIc) ainsi obtenu a été identifié avec un échantillon pré-

[1] Ch. Dufraisse et L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.*, 1942 [5], 9, 171

paré par phénylation et réduction de la diméthoxy-1.4 anthraquinone ; ceci nous a apporté, d'une manière indiscutable, une confirmation de la structure du diphénol.

A partir de la dicétone (II), et non pas à partir du diphénol (III), nous avons pu, fort heureusement, préparer un certain nombre de dérivés dialcoxylés en 1.4. La dicétone donne, en effet, par simple chauffage dans les alcools en présence d'acide fort, les dialcoxy-1.4 diphénylanthracènes correspondants. Cette formation d'éthers-oxydes, inespérée dans ces conditions, n'est rendue possible que parce qu'elle conduit à une molécule plus stable que la dicétone initiale. Les caractéristiques des alcools utilisés interviennent également ; en effet, ceux qui possèdent un hydrogène alcoolique plus stable que leur hydroxyle, conduisent seuls aux diéthers-1.4. Nous nous sommes attaché à donner une interprétation satisfaisante de cette réaction, en accord avec les considérations de stabilité auxquelles nous a conduit l'existence des phénomènes de desmotropie céto-énolique.

Tous les diéthers-oxydes du diphénol, obtenus par cette voie ou par la voie classique (phénylation et réduction des dialcoxy-1.4 anthraquinones correspondantes) sont photooxydables. Quel que soit l'alcoyle fixé, il y a toujours, par rapport au mésodiphénylanthracène, un abaissement appréciable de la température de décomposition du photooxyde ; le photooxyde diméthoxylé reste cependant le plus sensible à la thermolyse. Déjà, l'augmentation du nombre d'atomes de carbone du radical alcoyle accentue rapidement la stabilité du photooxyde, mais le phénomène est encore beaucoup plus net par l'introduction d'un carbone secondaire (diisopropoxy-1.4) ou tertiaire (diphénoxy-1.4). Ces résultats nous permettent d'affirmer, sans ambiguïté, que la propriété mobilisante des alcoxyles ne doit pas être rapportée à leur effet inductif.

A côté des réactions symétriques que nous venons de mentionner (dioxime, bis dinitrophénylhydrazone, dialcoylation), la dicétone (II) présente une curieuse aptitude à donner des additions dissymétriques. Ainsi, par acétylation, nous avons préparé un dérivé monoacétylé possédant encore un carbonyle libre. De même, par hydrogénation catalytique, nous avons obtenu un dérivé pour lequel nous avions proposé la formule du γ-glycol correspondant ; celui-ci devait se déshydrater avec une extrême facilité en mésodiphénylanthracène. Ceci nous aurait fourni une preuve supplémentaire, et de grande valeur, de la structure de la dicétone (II). Contrairement à notre attente, le produit d'hydrogénation de la dicétone ne s'est pas montré apte à une telle déshydratation. Il nous a donné, de plus, un dérivé mono acétylé ou mono-bromé et une mono-dinitrophénylhydrazone. Ces résultats nous amènent à formuler un doute sur la structure dihydroxylée-1.4 que nous avions proposée pour ce produit d'hydrogénation ; ils appellent de nouvelles recherches.

Nous avons divisé ce travail de la manière suivante :

Chapitre premier. — *Le diphényl-9.10 dihydroxy-1.4 anthracène : préparation et propriétés chimiques.*

Chapitre II. — *Dialcoxy-1.4 diphénylanthracènes (diéthers du diphényl-9.10 dihydroxy-1.4 anthracène).*

a) Alcoylation du diphényl-9.10 dicéto-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène.

b) Dialcoyl-1.4 quinizarones et dérivés de phénylation.

Chapitre III. — *Photooxydes des dialcoxy-1.4 diphénylanthracènes.*

CHAPITRE PREMIER

LE DIPHÉNYL-9.10 DIHYDROXY-1.4 ANTHRACÈNE

Préparation et propriétés chimiques

Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz [2] ont obtenu, par phénylation de la dihydroxy-1.4 anthraquinone (quinizarone) et réduction du quinol, la diphényl-9.10 anthraquinone-1.4 (I). Il suffisait pour préparer l'hydroquinone désirée, le diphényl-9.10 dihydroxy-1.4 anthracène (III), de réduire cette quinone-1.4 (I).

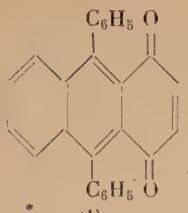
On obtient effectivement, en l'hydrogénant en solution dans le benzène ou l'alcool en présence de nickel Raney d'après un procédé connu [3], une solution jaune, présentant une fluorescence jaune-vert analogue à celle du diphényl-9.10 diméthoxy-1.4 anthracène (VIIc), et possédant un spectre d'absorption U.-V. (fig. de Hartley) très voisin. Mais cette fluorescence disparaît spontanément, par autooxydation de la solution à l'air. Il y a régénération de l'anthraquinone-1.4 initiale (I) et formation d'eau oxygénée que l'on a pu caractériser par $TiCl_4$.

Divers autres agents de réduction ayant été essayés, on s'est aperçu que la réaction prenait un autre tour. Le zinc dans l'acide acétique bouillant ou mieux, les solutions concentrées d'acide iodhydrique, donnent, avec un rendement presque quantitatif, un composé jaune très pâle, non fluorescent en solution et stable à l'air. Ce corps a bien la composition centésimale du diphénol attendu, mais il présente les propriétés de la dicétone tautomère ; il s'agit de la γ-dicétone cyclanique : le diphényl-9.10 dicéto-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène (II).

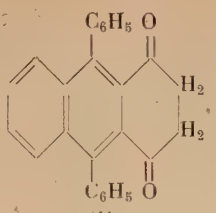
---

[2] Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], **14**, 1037.

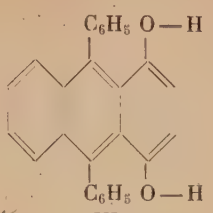
[3] R. Cornubert et J. Phélisse, *C. R.*, 1949, **229**, 460.



(I)



(II)



(III)

Nous n'avons pas manqué de nous préoccuper de mettre en évidence une possibilité d'énolisation en l'anthrahydroquinone tautomère : le diphényl-9.10 dihydroxy-1.4 anthracène (III). Ainsi, en présence des alcalis, la dicétone (II) donne, lentement à froid, un sel coloré peu stable. L'iodure de méthylmagnésium ne permet pas, normalement, de détecter la présence d'hydrogène mobile. Néanmoins, par action prolongée (4 à 5 heures), on parvient à réaliser une énolisation déjà importante ; le volume de méthane dégagé atteint 60 o/o de la théorie. Si l'on utilise le bromure de phénylmagnésium, dont on connaît le pouvoir énolisant plus marqué, on obtient de même, mais rapidement, une solution jaune à fluorescence verte, s'autoxydant à l'air en l'anthraquinone-1.4 (I). Il n'y a pas, semble-t-il, fixation du magnésien.

Alcalis et organomagnésiens ayant la propriété d'énoliser la dicétone (II), nous avons supposé que les acides forts devraient donner la réaction inverse, c'est-à-dire le retour du diénol à la dicétone. On a vu en effet que, réduite par l'acide iodhydrique concentré, l'anthraquinone (I) donnait directement la dicétone ; en fait il y a passage, intermédiairement, par le diénol (III). Nous avons pu le mettre en évidence en opérant avec une solution diluée d'acide iodhydrique ou, dans le cas d'une solution concentrée, en diminuant considérablement la durée des contacts. On obtient ainsi une solution jaune, fluorescente, autooxydable à l'air, de diénol. Il semblait donc que la cétonisation de ce dernier était due à l'acidité du milieu. Effectivement, par action d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique sur une solution benzénique de diphényl-9.10 dihydroxy-1.4 anthracène (III) (obtenue par hydrogénation catalytique de l'anthraquinone (I)), on obtient quantitativement la dicétone (II) correspondante.

On peut donc passer de la dicétone (II) au diénol (III) par action des magnésiens et, inversement, passer du diénol à la dicétone par action des hydracides.

Ce cas de cétonisation d'un phénol n'est pas unique dans la littérature chimique. Il y a d'abord les phénomènes classiques de tautomérie manifestés déjà par le résorcinol et plus encore par le phloroglucinol. Mais, pas plus du reste que le phénol ordinaire, ces polyphénols n'ont pu être isolés sous leur forme cétonique. L'an-

thranol 9 par contre, se réarrange immédiatement en la forme cétone plus stable. Voici en quels termes s'exprime G. W. Wheland [4] à ce sujet : « Cette différence avec le phénol est due, probablement, au fait que l'énergie de résonance de la forme anthrol n'est que légèrement supérieure à celle de l'anthracène, celle-ci étant inférieure à trois fois celle du benzène. Par contre, dans la forme anthrone, l'énergie de résonance serait à peu près la même que celle de la benzophénone, celle-ci étant nettement supérieure à deux fois celle du benzène. En conséquence, le gain en énergie de résonance en passant de la forme cétone à la forme énol est moindre que pour le phénol et, de ce fait, la forme cétone est relativement plus stable ».

Outre l'anthranol-9, le tétrahydroxy-1.4 5.8 naphtalène et le tétrahydroxy-1.4.9.10 anthracène semblent susceptibles de se cétoniser. On obtiendrait respectivement le tétrahydro-1.2.3.4 dicéto-1.4 dihydroxy-5.8 naphtalène et le tétrahydro-1.2.3.4 dicéto-1.4 dihydroxy-9.10 anthracène, mais ces formes ne paraissent pas avoir été caractérisées par un réactif spécifique [5].

Le fait que le dihydroxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène (III) soit apte à se cétoniser intégralement, et que la forme cétonique soit la forme stable, n'en est pas moins inattendu. On peut essayer d'en chercher la raison dans un conflit d'influence entre deux ensembles résonants ; l'un est le système diphénylanthracénique qui, pour se maintenir, tend à garder les formes énoliques, l'autre est le système diphénylnaphtalénique qui s'octroie, au contraire, un surplus de stabilité par le passage aux formes carbonyliques avec lesquelles il est en résonance. Le deuxième système est favorisé, en outre, par la stabilité intrinsèque du groupe cétonique, dont on sait qu'elle est notablement supérieure à celle du groupe énolique [6]. Quelles qu'en soient d'ailleurs les causes, on est obligé de conclure que c'est lui le plus fort puisque, à l'expérience, c'est lui qui l'emporte.

De plus, alors que la caractérisation de la forme dicétonique par sa dioxime et sa bisdinitrophénylhydrazone a pu être réalisée sans difficulté notable, il nous a fallu, pour caractériser la forme diphénolique, éviter l'action de l'air, de la chaleur, des acides et des alcalis. En respectant ces impératifs, nous avons pu néanmoins préparer son éther diméthylique par action du sulfate de méthyle et de la potasse sèche. Le diphényl-9.10 diméthoxy-1.4 anthracène (VIIc) ainsi obtenu s'est montré identique aux échantillons préparés à partir de la dihydroxy-1.4 anthraquinone [1], ce qui confirme l'existence de la forme diphénolique.

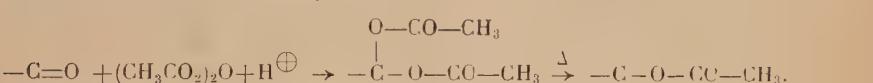
---

[4] G. W. Wheland, *The theory of resonance*, 1944, 206, J. Wiley and Sons, New-York.

[5] K. Zahn et P. Cchwat, *Ann. der Chem.*, 1928, 462, 72.

[6] G. W. Wheland, *Advanced organic chemistry*, 2e édit., 613, John Wiley and Sons, New-York.

Cette très grande sensibilité du diphénol-1.4 nous a conduit à essayer d'obtenir certains de ses dérivés, indirectement, à partir de la forme dicétonique. Nous avons utilisé pour cela les données de Dimroth et ses collaborateurs (7) sur l'acétylation de la cyclohexane-dione-1.4. Par action de l'anhydride acétique et de quantités minimes d'acide sulfurique, Dimroth avait en effet obtenu, tout d'abord le tétraacétate de la cyclohexane-dione, puis, sous l'action de la chaleur, le diacétate de la forme énolique. D'après ces auteurs, il n'y aurait pas passage par le diénol mais formation directe du tétraacétate de la dicétone. Celui-ci, par perte de deux molécules d'acide acétique, conduirait au diacétate de la forme énolique :



Traité dans les mêmes conditions, le diphényl-9.10 dicéto-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène (II) devait conduire, sinon au tétraacétate probablement peu stable, du moins au diphényl-9.10 diacétoxy-1.4 anthracène.

En fait, nous avons obtenu, avec un rendement presque quantitatif, un produit incolore, stable à l'air, non fluorescent en solution, auquel l'analyse a permis d'attribuer la structure (IV). Le diphényl-9.10 céto-1 dihydro-1.2 acétoxy-4 anthracène a été caractérisé, en premier lieu, par sa dinitro-2.4 phénylhydrazone, en second lieu par sa désacétylation en diphénol, montrant ainsi que l'acétyle n'est pas au carbone. En utilisant le bromure de phénylmagnésium, qui joint à son action désacétylante douce un pouvoir énolisant marqué, nous avons pu, en effet, obtenir le diénol-1.4 (III) qui s'autooxyde spontanément à l'air en anthraquinone-1.4 (I). De plus, cette formule est en accord avec le mécanisme proposé par Dimroth pour l'acétylation de la cyclohexane-dione-1.4 ; il n'y aurait eu, ici, que monoréaction.

Nous avons alors cherché un dérivé de la dicétone (II), autre que sa dioxime et sa bisdinitro-2.4 phénylhydrazone, qui corresponde à une diréaction symétrique de la molécule. Nous nous sommes adressés à l'hydrogénation catalytique. On sait que l'hydrogénation d'une cétone, en présence de nickel Raney, conduit généralement à l'alcool correspondant. Le diphényl-9.10 dicéto-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène (II) devait ainsi nous conduire au γ glycol correspondant : le diphényl-9.10 dihydroxy-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène (V). Nous référant aux résultats obtenus lors de la déshydratation du cyclohexane-diol-1.4 (8), nous espérions pouvoir déshydrater facile-

(7) O. Dimroth, H. Eber et K. Wehr, *A.*, 1926, **446**, 142.
(8) R. C. Clberg, H. Pines et V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1096.

ment ce γ-glycol en diphényl-9.10 anthracène. Ceci nous aurait fourni une preuve supplémentaire, et de grande valeur, de la structure de la γ-dicétone (II).

Réalisée dans l'alcool absolu, en présence de nickel Raney et à froid, l'hydrogénation de la dicétone permet bien, en effet, de fixer deux molécules d'hydrogène par molécule de dicétone ; l'absorption est cependant assez lente. On obtient un produit incolore, stable à l'air, non fluorescent en solution, et qui a la composition centésimale du γ-glycol attendu. Nous avons effectué de nombreux essais pour obtenir sa déshydratation. Ont successivement été utilisés : H_2SO_4 en milieu acétique, H_2SO_4-$3H_2O$ ([9]), H_3PO_4, $ZnCl_2$, $HKSO_4$ ([8]) ([10]), $MgSO_4$ anhydre, P_2O_5 dans la tétraline, Zn en poudre, Al_2O_3 ([9]). Ces diverses tentatives ne nous ont pas permis d'obtenir des quantités appréciables du corps attendu : le diphényl-9.10 anthracène.

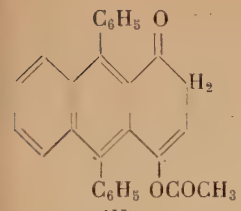
Ces résultats quelque peu surprenants, nous ont alors amenés à reconsidérer la structure du produit d'hydrogénation de la dicétone et à tenter la caractérisation de ses fonctions.

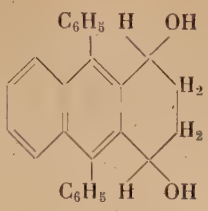
On sait que l'acétylation par l'anhydride acétique en présence de pyridine ([11]), permet de doser les alcools primaires et secondaires à l'exclusion des alcools tertiaires. Au lieu du dérivé diacétylé que l'on pouvait attendre, nous n'avons obtenu qu'un dérivé monoacétylé, du reste avec d'excellents rendements. De même, le tribromure de phosphore ne nous a donné qu'un produit monobromé, malheureusement quelque peu instable. De plus, par action de la dinitro-2.4 phénylhydrazine, en présence d'acide sulfurique, nous avons pu obtenir facilement une monodinitrophénylhydrazone. Le monoacétate de ce produit d'hydrogénation de la dicétone semble également donner une monodinitrophénylhydrazone ; mais sa préparation est rendue délicate car, probablement par suite d'une désacétylation partielle du produit, on obtient un mélange difficilement séparable en ses constituants.

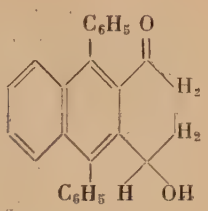
En résumé, par fixation de deux molécules d'hydrogène sur la dicétone (II), on obtient un produit semblant posséder, à la fois, un carbonyle et un hydroxyle alcoolique.

A priori, rien ne permet de penser que la molécule de dicétone tétrahydrogénée ait pu subir un réarrangement spontané, avec départ d'une molécule d'hydrogène, conduisant ainsi au diphényl-9.10 céto-1 hydroxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène, $C_{26}H_{20}O_2$ (VI). On ne peut néanmoins rejeter une telle hypothèse, puisque les résultats des dosages de carbone, d'hydrogène et d'hydrogène mobile ne l'excluent pas formellement.

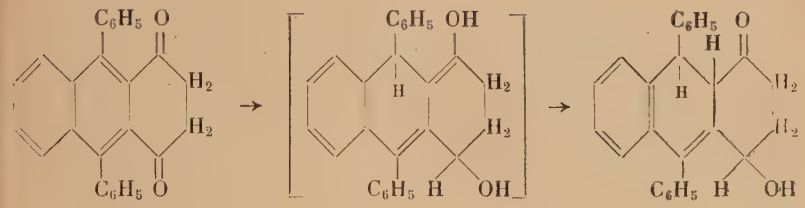
([9]) J. B. Senderens, *C. R.*, 1925, **180**, 790.
([10]) N. D. Zelinsky et A. N. Titowa, *Ber.*, 1931, **64**, 1399.
([11]) R. Delaby et Sabetay, *Bull. Soc. Chim.*, 1935 [5], **2**, 1716.


(IV)


(V)


(VI)

D'autre part, sans envisager l'élimination spontanée de deux atomes d'hydrogène, on peut supposer une addition 1.4 sur l'un des carbonyles, suivie d'un réarrangement interne de la molécule. On pourrait écrire par exemple :


(II)

Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Allen et Gilman [12] par action du bromure de phénylmagnésium sur la naphtacènequinone, mais symétriquement.

Sans en tirer une conclusion hâtive nous ne pouvons, pour terminer cette étude des propriétés chimiques de la dicétone, que remarquer son aptitude à réagir, dans certains cas, de façon dissymétrique (acétylation, hydrogénation). Il y a sans doute, dans cet ensemble de faits, autre chose que de simples coïncidences.

Partie expérimentale.

Diphényl-9.10 anthraquinone-1.4, $C_{26}H_{16}O_2$ (I)

On l'obtient par action d'un excès (1,5 fois la théorie) d'une solution concentrée de bromure de phénylmagnésium sur la dihydroxy-1.4 anthraquinone (quinizarone) et déshydratation du quinol obtenu.

La préparation du quinol, réalisée par chauffage au reflux du xylène par Etienne et Heymès [13], a été améliorée en utilisant la technique, imitée du broyeur à boulets, indiquée par Ch. Dufraisse et A. Etienne [14]. Cette méthode permet d'opérer à froid et sur des

[12] C. F. H. Allen et L. Gillman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 937.
[13] A. Etienne et R. Heymès, *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], **14**, 1038.
[14] Ch. Dufraisse et A. Etienne, *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], **14**, 1042.

quantités beaucoup plus importantes, tout en améliorant légèrement le rendement. On procède de la manière suivante :

Après avoir préparé le magnésien à partir de 40 g. de Mg, 235 g. de bromobenzène (160 cm³) et 1 l. d'éther, on chasse la majeure partie du solvant. On ajoute alors 250 cm³ de benzène anhydre et verse dans un flacon rodé de 1,5 l. contenant déjà : 43 g. de quinizarone (2/10 molécule), 125 cm³ de benzène anhydre et des billes de verre. On agite pendant 4 jours en faisant tourner la bouteille autour de son axe. Après hydrolyse acide on isole, par cristallisation dans le benzène, 40 g. de cristaux incolores de diphényl-9.10 dihydro-9.10 tétrahydroxy-1.4.9.10 anthracène. Rt = 50 o/o. $F_{inst.}$ = 220°. Le produit est solvaté avec 1/2 molécule de benzène.

Mono-oxime. — $C_{26}H_{17}O_2N$. — On l'obtient, comme la dioxime de la dicétone, en chauffant en tube scellé, pendant 1 heure à 125°, 0,3 g. de quinone (I) avec une solution de 0,3 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine (environ 5 fois la théorie) dans 8 cm³ d'alcool à 50 o/o et 10 gouttes de lessive de soude (10N). Par cristallisation dans le benzène et lavage à l'éther, on obtient 0,28 g. de cristaux jaunes, $F_{inst.}$ = 300°; Rt = 75 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 83,2 ; H, 4,9 ; N : 3,8. — Calc. : C, 83,18 ; H, 4,56 ; N : 3,73.

Diphényl-9.10 dicéto-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène, $C_{26}H_{18}O_2$ (II)

La dicétone peut être obtenue par deux méthodes différentes. La première est réalisée à froid, mais a l'inconvénient d'être longue. La seconde est plus rapide mais elle se fait à chaud et donne un produit moins pur.

a) *Hydrogénation à froid, par* HI *concentré, de la diphényl-9.10 anthraquinone-1.4* (I). — On ajoute, à une suspension de 5 g. de quinone dans 50 cm³ de cyclohexane, 50 cm³ d'une solution concentrée d'acide iodhydrique et 5 g. d'hypophosphite de sodium. Initialement orange, la couche organique vire au jaune et présente une intense fluorescence jaune-vert. On maintient sous agitation mécanique jusqu'à disparition presque complète de la fluorescence (10 à 15 heures). Après lavage à l'eau et à l'éther, on obtient, par cristallisation dans le benzène ou le toluène, 3,5 g. de prismes incolores, $F_{inst.}$ = 260° ; Rt = 70 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 86,2 ; H, 5,1. — Calc. : C. 86,16 ; H, 5,00. A froid, avec CH_3MgI le produit n'a pas d'H mobile.

Le produit est incolore, non fluorescent en solution, soluble à chaud dans le benzène et ses homologues, insoluble dans l'éther.

b) *Hydrogénation à chaud, par* Zn/CH_3CO_2H, *de la diphényl-9.10 anthraquinone-1.4* (I). — On maintient 30 minutes au reflux, une

solution de 5 g. de quinone dans 150 cm³ d'acide acétique, en présence de 5 g. de zinc en poudre. La solution initialement orange vire au jaune et présente une forte fluorescence verte; celle-ci disparaît rapidement tandis que la solution devient presque incolore. Après de nombreux lavages à l'eau on obtient, par cristallisation dans le benzène ou le toluène, 2,5 g. de prismes incolores, $F_{inst.} = 260°$; Rt = 50 o/o.

Dioxime, $C_{26}H_{20}O_2N_2$. — Sa formation n'a pu être mise en évidence, ni à froid après un mois de contact, ni après ébullition du milieu pendant plusieurs heures. Comme pour la monooxime de la quinone, on l'obtient par chauffage pendant 1 heure à 125°, en tube scellé. A partir de 0,3 g. de dicétone (II), 0,3 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine (environ 2,5 fois la théorie) en solution dans 8 cm³ d'alcool à 50 o/o et 10 gouttes de lessive de soude (10N), on obtient un produit quelque peu altéré qui, par cristallisation dans l'alcool ou le toluène, donne 0,18 g. de cristaux incolores, $F_{inst.} = 312°$; Rt = 55 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 79,4; H, 5,1; N, 7,0. — Calc. : C, 79,56; H, 5,13; N, 7,14.

Bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{38}H_{26}O_8N_8$. — Après 9 heures de chauffage au reflux de l'alcool on obtient, par cristallisation dans le xylène, à partir de 0,36 g. de dicétone (II), 0,54 g. de cristaux rouge brique, $F_{inst.} = 355°$; Rt = 75 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : N, 15,4. — Calc. : N, 15,50.

Insoluble dans l'éther, peu soluble à froid dans l'acide acétique, le benzène et ses homologues, le produit se solvate avec le dioxane (2 molécules) et le xylène (1 molécule).

Énolisation par les organo-métalliques en anthradiol-1.4 (III) et autooxydation spontanée a l'air en anthraquinone-1.4 (I). — On ajoute une solution de bromure de phénylmagnésium — préparée à partir de 0,5 de Mg, 3,5 cm³ de bromobenzène et 15 cm³ d'éther — à une solution de 0,1 g. de dicétone (II) dans 10 cm³ de benzène anhydre. On maintient 1 heure à la température du laboratoire. Après hydrolyse acétique, on obtient une solution jaune, à fluorescence jaune-vert intense, d'anthradiol-1.4 (III).

Par oxydation spontanée à l'air la fluorescence disparaît et la solution prend une coloration orange. Par cristallisation du benzène, on obtient 0,09 g. de prismes oranges, $F_{inst.} = 220°$; Rt = 90 o/o. L'identification avec de la diphényl-9.10 anthraquinone-1.4 (I) a été faite par l'épreuve du point de fusion du mélange.

Oxydation par SeO_2 en diphényl-9.10 anthraquinone-1.4 (I). — On chauffe 30 minutes à reflux une solution de 0,5 g. de dicétone (II) dans 5 cm³ d'acide acétique, en présence de 0,5 g. d'oxyde de sélénium. Le milieu initialement incolore prend une teinte orange tandis que du sélénium métallique se dépose en poudre noire. Après cristal-

lisation dans le benzène, on obtient des prismes oranges, $F_{inst.} = 220°$, que l'on identifie, par l'épreuve du point de fusion du mélange, avec de la diphényl-9.10 anthraquinone-1.4 (I).

Diphényl-9.10 dihydroxy-1.4 anthracène, $C_{26}H_{18}O_2$ (III)

Sa préparation doit être réalisée entièrement à l'abri de l'oxygène de l'air, le produit s'autooxydant rapidement aussi longtemps qu'il reste en solution. Cette préparation comprend essentiellement : l'hydrogénation de l'anthraquinone (I) en présence de nickel Raney, l'élimination du catalyseur par siphonnage à travers un dispositif filtrant, la cristallisation de l'anthranol obtenu (III) par concentration à sec. L'appareil utilisé comportait deux ballons reliés par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies dont l'une des branches était munie d'un filtre en verre fritté. Le ballon réservé à l'hydrogénation recevait l'extrémité du tube de verre munie du filtre. Le second ballon était muni d'une tubulure latérale permettant le départ des vapeurs de solvant lors de la concentration.

On dissout 0,1 g. d'anthraquinone (I) dans l'alcool absolu, le benzène déthiophéné ou le cyclohexane. Après hydrogénation en présence de 0,1 g. de nickel Raney, la solution, initialement orange, est colorée en jaune et présente une intense fluorescence jaune-vert. On siphonne sous atmosphère réductrice, pour éliminer le catalyseur, puis on concentre à sec sous atmosphère de CO_2. On obtient ainsi 0,09 g. environ de cristaux agglomérés en plaques brun rouge, $F_{inst} = 195°$; Rt = 90 o/o.

Par agitation dans l'éther anhydre, à l'abri de l'air, ces plaques brunes se désagrègent et libèrent de jolis prismes jaune-vert. L'éther de lavage présente une intense fluorescence jaune-vert. Le produit obtenu dans cette préparation est, en effet, souillé par de l'anthraquinone (I) due à une oxydation partielle qu'il est malaisé d'éviter. Cela n'a pas permis de faire un dosage précis des pourcentages en C et H ; ils sont en effet très voisins de ceux de l'anthraquinone (I) parasite. Le dosage des hydrogènes mobiles, sur le produit brut ainsi obtenu, a donné : Calc. : 0,55 ; Tr. : 0,4.

Autooxydation à l'air en diphényl-9.10 anthraquinone-1.4 (I). — On fait barboter un courant d'air — ou d'oxygène — dans une solution benzénique de diphénol (III) obtenu à partir de 0,1 g. de quinone (I). La solution initialement jaune à fluorescence jaune-vert, prend peu à peu une coloration orange et perd progressivement sa fluorescence. Après plusieurs lavages à l'eau de la solution organique, on dose, avec une solution titrée de $KMnO_4$, l'eau oxygénée extraite par la phase aqueuse. Rendement (à partir de l'anthraquinone (I) de départ) : 30 à 35 o/o.

Par cristallisation de la solution benzénique, on obtient 0,09 g. de

prismes oranges, $F_{inst.} = 220°$, Rt = 90 o/o. L'identification avec de la diphényl-9.10 anthraquinone-1.4 (I) a été faite par l'épreuve du point de fusion du mélange.

Méthylation. — La méthylation du diphényl-9.10 dihydroxy-1.4 anthracène (III) a été réalisée pour caractériser les deux fonctions phénol ; elle doit se faire à l'abri de l'air et à froid. A 0,01 g. de diphénol on ajoute, peu à peu, un gros excès de sulfate de méthyle et de potasse sèche, et l'on maintient plusieurs jours sous agitation mécanique. Après lavage à l'eau et chromatographie sur alumine, on obtient environ 0,045 g. de cristaux jaune pâle, $F_{inst.} = 203°$; Rt = 40 o/o. L'identification avec du diphényl-9.10 diméthoxy-1.4 anthracène (VIIc), préparé par d'autres voies (méthylation directe de la quinizarone ou alcoylation de la dicétone), a été réalisée par l'épreuve du point de fusion du mélange.

Cétonisation (Transformation par les acides forts en diphényl-9.10 dicéto-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène (II)). — Cette cétonisation a été réalisée par l'acide chlorhydrique en solution concentrée, simplement par agitation avec une solution d'anthranol (III). On utilise pour cela l'appareil déjà décrit pour la préparation du diphénol. Après hydrogénation, on siphonne directement dans le ballon supérieur contenant l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, et l'on maintient une nuit en contact. La dicétone cristallise spontanément. A partir de 1 g. d'anthraquinone (I) en solution dans 30 cm^3 de benzène déthiophéné, et 5 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique (10N), on obtient, après lavage à l'eau et recristallisation, 0,98 g. de prismes incolores, $F_{inst.} = 260°$; Rt = 98 o/o. L'identification avec un échantillon de dicétone (II), préparée directement à partir de la quinone (I) et d'acide iodhydrique, a été faite par l'épreuve du point de fusion du mélange sur bloc Maquenne à plaque d'or.

Il est bon de rappeler ici que la transformation inverse (énolisation de la dicétone) a été obtenue par action des organo-métalliques.

Diphényl-9.10 céto-1 dihydro-1.2 acétoxy-4 anthracène, $C_{28}H_{20}O_3$ (IV)

A une solution concentrée de 1 g. de dicétone (II) dans l'anhydride acétique, on ajoute 1 goutte (environ 30 mg.) d'acide sulfurique (66° Bé). Après 20 minutes de chauffage au bain-marie, ou plusieurs jours de repos à la température du laboratoire, on ajoute peu à peu un égal volume d'eau pour hydrolyser l'anhydride acétique. Le produit cristallise spontanément. On obtient environ 1,1 g. de prismes incolores, $F_{inst.} = 242°$-$243°$; Rt = 85 à 90 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 82,9 ; H, 5,4. — Calc. : C, 83,14 ; H, 4,98.

Le produit est soluble à froid dans le benzène et l'acétate d'éthyle,

soluble à chaud dans l'acide et l'anhydride acétique. Il est toujours souillé par une impureté incolore à fluorescence violette qui s'élimine peu à peu par recristallisation.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{34}H_{24}O_6N_4$. — Après 30 minutes de chauffage au reflux de l'alcool, on obtient par cristallisation dans le xylène, à partir de 0.2 g. de monocétone, 0,22 g. de cristaux rouge orange, $F_{inst.} = 277°$; Rt = 75 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : N, 9,7. — Calc. : N, 9,58.

Produit d'hydrogénation de la dicétone, $C_{26}H_{22}O_2$ (?)

On dissout 1 g. de diphényl-9.10 dicéto-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène (II) dans 100 cm³ d'alcool absolu. Après fixation de 2 molécules d'hydrogène en présence de nickel Raney et recristallisation dans le benzène, on obtient 0,65 g. de cristaux incolores, $F_{inst.} = 258°$; Rt = 65 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 85,6 ; H, 5,85. — Calc. pour $C_{26}H_{22}O_2$: C, 85,21 ; H, 6,05 et pour $C_{26}H_{20}O_2$: C, 85,68 ; H, 5,53.

A froid, avec CH_3MgI on peut distinguer deux hydrogènes mobiles ; le premier par lecture normale (calc. : 0,27 ; tr. : 0,27), le second après un repos plus long (15 à 20 minutes) (calc. : 0,55 ; tr. 0,52).

Monoacétate, $C_{28}H_{24}O_3$ (?). — On maintient une heure à 100°, 0,4 g. du produit d'hydrogénation de la dicétone dans 12 cm³ de réactif acétylant (anhydride acétique 4 cm³, pyridine 8 cm³). On ajoute peu à peu un égal volume d'eau pour hydrolyser l'anhydride acétique ; le produit cristallise spontanément. On obtient environ 0,38 g. de cristaux incolores, $F_{inst.} = 243°$; Rt = 85 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 81,62 ; H, 5,8 ; H. mob. : 0,22. — Calc. pour $C_{28}H_{24}O_3$: C, 82,32 ; H, 5,92 ; H. mob. : 0,22 et pour $C_{28}H_{22}O_3$: C, 82,73 ; H, 5,45 ; H. mob. : 0,22.

Monodinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{32}H_{26}O_5N_4$ (?) — Après 60 minutes de chauffage au reflux de l'alcool, en présence d'acide sulfurique, on obtient par recristallisation dans le benzène, à partir de 0,1 g. du produit d'hydrogénation de la dicétone, 0,1 g. de cristaux rouge orange $F_{inst.} = 300°$; Rt = 70 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : N, 10,18. — Calc. pour $C_{32}H_{26}O_5N_4$: N, 10,25 et pour $C_{32}H_{24}O_5N_4$: N, 10,29.

Dérivé monobromé, $C_{26}H_{21}OBr$ (?) — On ajoute 1 cm³ de PBr_3 (environ 4 fois la théorie) à une solution de 0,1 g. de dicétone hydrogénée dans 40 cm³ de benzène anhydre. Après 12 heures de repos à température ambiante et hydrolyse, le produit cristallise en prismes jaune pâle, F = 200°-202°. *Anal.* : Tr. o/o : Br, 18,25. — Calc. (pour $C_{26}H_{20}Br_2$: Br, 32,46) ; pour $C_{26}H_{21}OBr$: Br, 18,61 et pour $C_{26}H_{19}OBr$: Br, 18,46.

Peu stable, il s'altère assez rapidement en donnant une solution incolore à fluorescence violette.

CHAPITRE II

DIALCOXY-1.4 DIPHÉNYLANTHRACÈNES

(Diéthers du diphényl-9.10 dihydroxy-1.4 anthracène)

§ I. — Alcoylation du diphényl-9.10 dicéto-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène.

Nous avons vu précédemment à quelles difficultés nous nous étions heurté, lors de la préparation et de l'étude des propriétés du diphényl-9.10 dihydroxy-1.4 anthracène (III). De ce fait il nous a fallu renoncer rapidement à le considérer comme une matière première pour la préparation de ses diéthers. Toutefois, il est bon de rappeler ici qu'il nous a permis de préparer, sans intermédiaire, son diéther méthylique.

Par contre, la γ-dicétone (II), qui est stable à l'air, est utilisable directement. Mise en solution dans divers alcools, en présence d'une petite quantité d'acide fort, elle donne directement, à chaud, le dialcoxy-1.4 diphénylanthracène correspondant, avec des rendements en produit pur (chromatographié) compris entre 50 et 55 o/o. Cette méthode nous a permis de préparer, à partir de produits hydroxylés, certains diéthers inaccessibles par la voie classique.

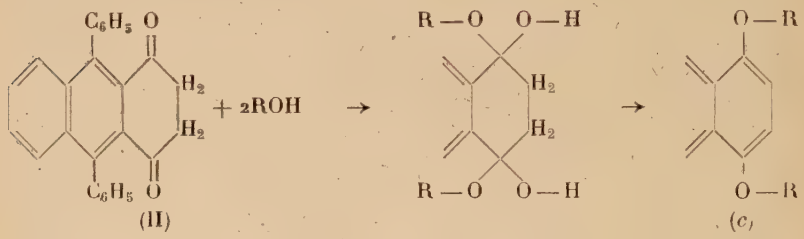
Cette formation d'éthers-oxydes, en milieu acide fort et à chaud, semble due à la forme dicétonique et non à la forme diénolique ; nous avons vu en effet que, sous l'action des acides forts, le dianthranol (III) se transforme spontanément en la dicétone (II). On pourrait néanmoins penser qu'il existe en équilibre avec la forme dicétone une très faible quantité de diénol, même en présence d'un acide fort, et que l'alcoylation se fait par l'intermédiaire de ce diénol. En fait la réaction d'alcoylation de la dicétone par les alcools se faisant à l'air, le diénol qui pourrait être présent serait vraisemblablement oxydé en anthraquinone-1.4 (I), au fur et à mesure de sa formation. Ceci a du reste été vérifié de la façon suivante ; en chauffant à l'air, en présence d'acide fort, une solution alcoolique du diénol (III) préparée directement par hydrogénation de l'anthraquinone (I), on obtient rapidement une solution de cette quinone (l'autooxydation est, dans ce cas, plus rapide que la cétonisation). Ainsi, tout mécanisme faisant intervenir transitoirement le diphénol semble à exclure. Comment, dans ce cas, peut-on expliquer l'alcoylation de la dicétone en éther de phénol ?

On sait que les aldéhydes et, à un moindre degré les cétones, don-

nent, en présence d'un alcool, des hémiacétals. Il s'agit d'une réaction d'équilibre que l'on écrit généralement :

$$R'.R''.C{=}O + ROH \leftrightarrows R'.R''.C(OH)OR.$$

Ces produits d'addition sont peu stables ; ils se décomposent, normalement, par élimination pure et simple de l'alcool. Si, dans le cas de la dicétone (II), cette décomposition se faisait de même par élimination d'alcool, on retrouverait la dicétone initiale. Ici, au contraire, la décomposition de l'hémiacétal se fait par élimination d'eau, avec formation d'un diéther C'est parce que cette décomposition de l'hémiacétal, avec élimination d'eau, aboutit à une molécule plus stable que celle de la dicétone initiale, que la réaction se fait spontanément dans ce sens.



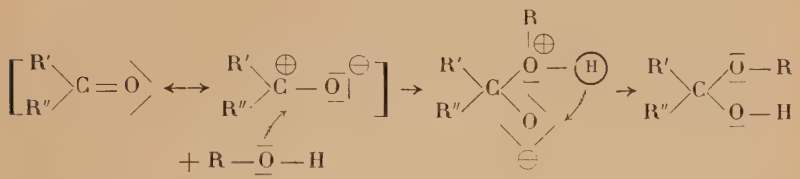
(II) (c)

$$R = \begin{cases} -CH_3 \text{ (VII}c\text{)} \\ -C_2H_5 \text{ (VIII}c\text{)} \\ -C_3H_7n \text{ (IX}c\text{)} \\ -C_3H_7 \text{ iso (X}c\text{)} \\ -CH_2-CH_2Cl \text{ (XI}c\text{)} \\ -CH_2-CH_2Br \text{ (XII}c\text{)} \end{cases}$$

Les caractéristiques des alcools que nous avons utilisés paraissent également intervenir. La facilité de réaction semble se rattacher à la mobilité de l'hydrogène ou à la non-mobilité de l'hydroxyle. Avec les alcools méthylique, éthylique, propylique et isopropylique, avec la chlorhydrine et la bromhydrine du glycol, alcools dont l'H alcoolique a une mobilité supérieure ou égale à celle de l'OH alcoolique, on atteint des rendements oscillant entre 50 et 55 o/o après chromatographie. Dans le cas du méthyl (ou éthyl)-cellosolve, dans celui des alcools allylique, benzylique et tertiobutylique dont l'hydroxyle alcoolique a une mobilité supérieure à celle de l'H alcoolique, nous n'avons pas pu isoler de produit pur. La réaction semble cependant se faire, car il apparaît l'intense fluorescence caractéristique des diéthers-1.4, mais elle nécessiterait probablement une modification importante du processus opératoire. Avec l'alcool *p*-méthoxybenzylique, avec l'acide glycolique ou son ester éthylique, la réaction est totalement négative ; la fluorescence n'apparaît même pas, sauf pour l'ester glycolique. Mais, dans ce cas, cette fluorescence est due à une

réaction secondaire : l'hydrolyse de l'ester avec libération d'alcool éthylique et formation de diéthoxy-1.4 diphénylanthracène.

Ces résultats sont en accord avec le mécanisme généralement admis pour la formation des hémiacétals :



C'est bien la mobilité de l'hydrogène alcoolique, ou la stabilité relative de l'hydroxyle, qui sont responsables de la facilité de formation de l'hémiacétal donc, pour la dicétone (II), des diéthers-1-4.

D'autre part, afin d'obtenir les dérivés hydroxylés, méthoxylés, vinylés et iodés correspondants, nous avons soumis le *bis*-(bromo-2' éthoxy)-1.4 diphénylanthracène, respectivement, à l'action de la potasse aqueuse, de la potasse méthylique, de la collidine et de l'iodure de sodium en solution acétonique. Les transformations attendues n'ayant pas paru se faire avec une très grande facilité, nous avons rapidement renoncé à cette étude.

§ II. — Dialcoyl-1.4 quinizarones et dérivés de phénylation.

L'alcoylation de la dihydroxy-1.4 anthraquinone ne présente pas de difficultés théoriques ou techniques particulières. Elle nécessite simplement des conditions opératoires assez énergiques.

Par l'iodure de méthyle (ou d'éthyle) en présence de lessive de potasse diluée elle est toujours lente et souvent incomplète. L'emploi du sel de plomb de la quinizarone, et des iodures, ne donne pas de résultats très supérieurs ([15]). Par contre, les sulfates et paratoluènesulfonates de méthyle (et d'éthyle) augmentèrent notablement les rendements. Ch. Dufraisse et L. Velluz ont décrit une technique améliorée de méthylation de diverses dihydroxyanthraquinones ([1]). Ils utilisent à cet effet le sulfate de méthyle en présence d'un gros excès de carbonate de sodium soigneusement desséché au moment de l'emploi. Cette méthode donne de bons rendements, mais elle est encore assez laborieuse.

La résistance particulière de la quinizarone, vis-à-vis de l'alcoyla-

---

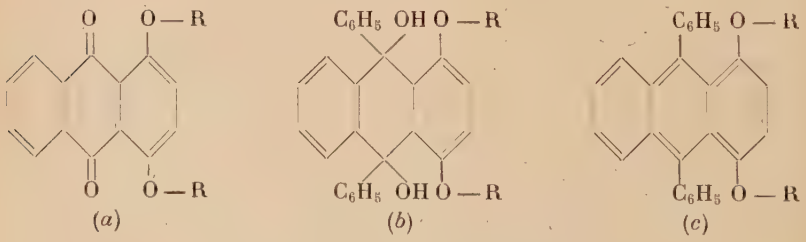
([15]) C. Liebermann et G. Jellinek, *Ber.*, 1888, 21, 1164.

tion, a été rattachée au phénomène de chélation dû aux liaisons hydrogène entre les hydroxyles en 1.4 et les carbonyles en méso. En effet, l'interaction hydrogène intramoléculaire est ici très importante : elle a été maintes fois signalée ([16]). On lui attribue, entre autres, la coloration anormalement intense de la quinizarone : la plus colorée des hydroxyanthraquinones.

Il nous a semblé intéressant de séparer le dérivé alcalin obtenu tout d'abord, puis de le soumettre à une double décomposition avec les sulfates d'alcoyles. Dans le cas du sulfate de méthyle (ou d'éthyle) et du chlorure de benzyle, les rendements ont toujours été égaux ou supérieurs à ceux permis par les autres procédés tandis que la durée de l'opération était encore réduite. En effet, la formation du dérivé sodé ou potassé est instantanée en solution alcoolique. Il suffit de le précipiter en mettant à profit son insolubilité dans les solvants non hydroxylés, comme le benzène ou ses homologues. L'alcoylation est ensuite assez rapide (30 à 45 minutes au lieu de 2 heures à plusieurs jours suivant les techniques).

Pour la préparation de la diphénoxy-1.4 anthraquinone, nous nous en sommes tenu au procédé classique : dichloro-1.4 anthraquinone et phénate de sodium. Le chloro- ou le bromobenzène ne possèdent pas, en effet, un halogène suffisamment mobile. Quelques améliorations de détails ont permis d'élever le rendement de la préparation de la chloro-1 hydroxy-4 anthraquinone et de la dichloro-1.4 anthraquinone.

La phénylation par le bromure de phénylmagnésium, des anthraquinones précédemment obtenues, et la réduction par l'iodure de potassium et l'acide acétique des quinols correspondants, ont été réalisées sans modifications importantes suivant les procédés habituels ([1]).



(*a*) (*b*) (*c*)

$$R = \begin{cases} -C_2H_5\ [VIII\ (a, b, c)] \\ -CH_2-C_6H_5\ [XIII\ (a, b, c)] \\ -C_6H_5\ [XIV\ (a, b, c)] \end{cases}$$

([16]) M. St. C. Flett, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1441.

Partie expérimentale

A. — Alcoylation de la dicétone (II).

Diphényl-9.10 diéthoxy-1.4 anthracène, $C_{30}H_{26}O_2$ (VIIIc)

On maintient pendant 60 minutes à 70°-80°, 0,5 g. de dicétone (II) finement broyée, en suspension dans 25 cm³ d'alcool absolu acidifié par 1 goutte (environ 30 mg.) d'acide sulfurique concentré (66° Bé). La suspension initialement incolore se teinte très rapidement en jaune et présente une intense fluorescence jaune-vert. Le produit passe en solution et la coloration vire au vert sombre avec des reflets violacés. On ajoute 50 cm³ de cyclohexane et lave plusieurs fois la solution avec de l'eau, pour éliminer totalement l'alcool. Par chromatographie sur alumine, on recueille en tête une solution jaune-vert fortement fluorescente qui, par concentration, donne 0,6 g. de cristaux jaune-vert, $F_{inst.} = 247°$-$248°$; Rt = 50 à 55 o/o. L'identification du produit ainsi obtenu, avec le diphényl-9.10 diéthoxy-1.4 anthracène (VIIIc) préparé par éthylation directe de la quinizarone, a été faite par l'épreuve du point de fusion du mélange.

Diphényl-9.10 diméthoxy-1.4 anthracène, $C_{28}H_{22}O_2$ (VIIc)

Cet éther a été préparé comme le diéthoxy-1.4 (VIIIc) en employant l'alcool méthylique au lieu de l'alcool éthylique. A partir de 0,5 g. de dicétone, 25 cm³ d'alcool méthylique et 1 goutte de H_2SO_4 concentré, on obtient 0,6 g. de cristaux jaune pâle, $F_{inst.} = 203°$; Rt = 50-55 o/o. L'identification du produit ainsi obtenu, avec du diphényl-9.10 diméthoxy-1.4 anthracène (VIIc) obtenu par méthylation directe de la quinizarone (1), a été faite par l'épreuve du point de fusion du mélange.

Il convient de rappeler ici que ce diéther peut être également obtenu par méthylation directe du diphényl-9.10 dihydroxy-1.4 anthracène (III).

Diphényl-9.10 dipropoxy-1.4 anthracène, $C_{32}H_{30}O_2$ (IXc)

On l'obtient comme le diéthoxy-1.4 (VIIIc) par chauffage à 70°-80° pendant 1 heure de 0,5 g. de dicétone, 25 cm³ d'alcool propylique normal et 1 goutte de H_2SO_4 concentré. Après passage sur alumine on obtient 0,65 g. de cristaux jaune-vert, $F_{inst.} = 204°$-$205°$; Rt = 50 à 55 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 85,6 ; H, 6,5. — Calc. : C, 86,06 ; H, 6,77.

Diphényl-9.10 diisopropoxy-1.4 anthracène, $C_{32}H_{30}O_2$ (Xc)

On l'a obtenu suivant la technique décrite ci-dessus, mais avec un chauffage de plus longue durée (5 heures). 0,5 g. de dicétone, 25 cm³ d'alcool isopropylique, 1 goutte de H_2SO_4 concentré donnent, après passage sur alumine, 0,65 g. de cristaux jaune-vert, $F_{inst.} = 241°$; Rt = 50 à 55 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 86,0; H, 6,8. — Calc. : C, 86,0; H, 6,77.

Diphényl-9.10 *bis*-(chloro-2′ éthoxy)-1.4 anthracène, $C_{30}H_{24}O_2Cl_2$ (XIc)

0,5 g. de dicétone, 25 cm³ de monochlorhydrine de glycol, 1 goutte de H_4SO_2 concentré donnent, après 15 minutes de chauffage à 80° et passage sur alumine, 0,67 g. de cristaux jaune-vert, $F_{inst.} = 196°$; Rt = 50 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 74,0; H, 5,3; Cl, 14,3. — Calc : C, 73,92; H, 4,96; Cl, 14,54. Ce diéther présente un phénomène très net de triboluminescence.

Diphényl-9.10 *bis*-(bromo-2′ éthoxy)-1.4 anthracène, $C_{30}H_{24}O_2Br_2$ (XIIc)

A partir de 0,5 g. de dicétone et 25 cm³ de monobromhydrine de glycol fraîchement distillée, on obtient dans les mêmes conditions que pour (XIc) 0,75 g. de cristaux jaune-vert, $F_{inst.} = 207°$; Rt = 45 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 62,6; H, 4,4; Br, 27,9. — Calc. : C, 62,51; H, 4,19; Br, 27,73. Ce diéther est également triboluminescent.

B. — Dialcoyl-1.4 quinizarones et dérivés de phénylation.

La quinizarone utilisée dans ce travail (*), pour les alcoylations et phénylations, a été préalablement purifiée par traitement au noir animal et recristallisation dans le xylène. $F_{inst.} = 199°$-$200°$; $F_{litt.}$ ([17]) = 197°.

Diéthoxy-1.4 anthraquinone, $C_{18}H_{16}O_4$ (VIIIa)

On dissout 1 g. de quinizarone dans 20 cm³ de benzène anhydre. On ajoute goutte à goutte, sous agitation mécanique, 0,5 g. de potasse

(*) La quinizarone utilisée pour ce travail nous a été gracieusement procurée par les Etablissements Francolor, à qui nous adressons nos remerciements.

([17]) F. Grimm, *Ber.*, 1873, 6, 506.

en solution dans 3 cm³ d'alcool absolu : le dérivé potassé violet noir précipite aussitôt. On chasse la totalité de l'alcool, puis on ajoute, goutte à goutte, 5 cm³ de sulfate d'éthyle fraîchement distillé (5,8 g., environ 4 fois la théorie). On augmente progressivement le chauffage pour distiller la totalité du benzène puis maintient 45 minutes à 150°. On reprend par 150 cm³ de soude 2N et maintient 15 minutes à l'ébullition, ce qui a pour effet d'éliminer la quinizarone qui n'a pas réagi. Cette opération est répétée jusqu'à ce que les liqueurs alcalines soient incolores. Après lavage à l'eau, le produit est recristallisé dans le benzène ou l'alcool. On obtient environ 0,85 g. de cristaux jaunes, $F_{inst.} = 177°$; $F_{litt.}$ [17] $= 176°$-$177°$; Rt $= 70$ o/o.

Diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro 9.10 diéthoxy-1.4 anthracène (quinol), $C_{30}H_{24}O_4$ (VIII*b*)

On l'obtient par action d'un excès d'une solution concentrée de bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone précédente. Après avoir préparé le magnésien à partir de 1 g. de Mg, 7 g. de bromobenzène et 30 cm³ d'éther, on en chasse la majeure partie du solvant et on ajoute peu à peu, en agitant, une solution de 1 g. de diéthoxy-1.4 anthraquinone dans 15 cm³ de benzène anhydre. Après 1 heure de reflux et hydrolyse acide, on isole, par cristallisation dans le dioxane, environ 0,75 g. de cristaux incolores, $F_{inst.} = 319°$; Rt $= 50$ o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 79,2 ; H, 6,0. — Calc. : 79,62 ; H, 6,23.

Diphényl-9.10 diéthoxy-1.4 anthracène, $C_{30}H_{26}O_2$ (VIII*c*)

On réduit 1 g. du quinol (VIII*b*) par ébullition (15 minutes) avec une solution de 1 g. d'iodure de potassium et 2 g. d'hypophosphite de sodium dans 20 cm³ d'acide acétique. Par recristallisation dans un mélange à parties égales de benzène et d'acide acétique on obtient environ 0,9 g. d'aiguilles feutrées jaune-vert, $F_{inst.} = 246°$-$247°$; Rt $= 90$ o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 86,0 ; H, 6,3. — Calc. : C, 86,09 ; H, 6,26.

Très soluble dans le benzène et le sulfure de carbone, le produit est peu soluble dans l'éther et l'acide acétique. Les solutions dans le benzène ou l'éther ont une belle fluorescence jaune-vert.

Dibenzyloxy-1.4 anthraquinone, $C_{28}H_{20}O_4$ (XIII*a*)

La benzylation de la quinizarone a été obtenue, par action du chlorure de benzyle sur le dérivé potassé de la quinizarone, suivant une technique analogue à celle employée pour l'éthylation. Pour 1 g.

de quinizarone on utilise 5 cm³ de chlorure de benzyle fraîchement distillé (5,5 g., environ 5 fois la théorie). Après les lavages alcalins, on reprend par 10 cm³ d'éther et laisse cristalliser lentement. On purifie par recristallisation dans le benzène après traitement au noir animal. On obtient environ 0,85 g. de prismes orangé-rouge, $F_{inst.} = 186°$; Rt = 50 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 79,81 ; H, 4,61. — Calc. : C, 79,98 ; H, 4,79.

Diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 dibenzyloxy-1.4 anthracène (quinol), $C_{40}H_{32}O_4$ (XIII*b*)

On l'obtient, comme pour le quinol de la diéthoxy-1.4 anthraquinone, par phénylation de la dibenzyloxy-1.4 anthraquinone (XIII*a*) au moyen du bromure de phénylmagnésium (1 g de magnésium, 7 g. de bromobenzène et 30 cm³ d'éther, pour 1 g. de quinone en solution dans 15 cm³ de benzène anhydre). Par cristallisation dans le benzène on isole environ 0,5 g. de cristaux incolores, Rt = 35 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 83,2 ; H, 5,5. — Calc. : C, 83,30 ; H, 5,59.

Le produit retient une demi-molécule de solvant.

Diphényl-9.10 dibenzyloxy-1.4 anthracène, $C_{40}H_{30}O_2$ (XIII*c*)

On réduit le quinol (XIII*b*) par IK/acide acétique, comme pour la préparation du diphényl-9 10 diéthoxy-1.4 anthracène. Par recristallisation dans un mélange de 1 partie de benzène pour 1 partie d'acide acétique, on obtient environ 0,95 g. d'aiguilles feutrées jaune-vert, $F_{inst.} = 183°$; Rt = 95 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 88,5 ; H, 5,0. — Calc. : C, 88,68 ; H, 5,09.

Très soluble dans le benzène et le sulfure de carbone, le produit est peu soluble dans l'éther et l'acide acétique. Les solutions dans le benzène ou l'éther ont une belle fluorescence jaune-vert.

Chloro-1 hydroxy-4 anthraquinone, $C_{14}H_7O_3Cl$

La préparation a été réalisée suivant le procédé de Waldmann [18], repris par Ch. Dufraisse et L. Velluz [19] : fusion à 200°-220° d'anhydride phtalique et de *p*.chlorophénol avec un mélange $AlCl_3/NaCl$. Un chauffage plus doux, l'emploi de réactifs rigoureusement anhydres et fraîchement sublimés, ont permis de porter le rendement à 85 o/o ($Rt_{litt.}$ [19] = 50 o/o).

---

[18] H. Waldmann, *J. prakt.*, 1931, **130**, 98.

[19] Ch. Dufraisse et L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.*, 1942 [5], **9**, 185.

Mode opératoire. — On chauffe un mélange de 24 g. de chlorure d'aluminium, 5 g. de chlorure de sodium, 2,6 g. de *p*.chlorophénol et 3 g. d'anhydride phtalique à 175° pendant 2 heures sous agitation mécanique. Après hydrolyse acide et traitement au noir animal on obtient, par cristallisation dans l'acide acétique, 4,3 g. d'aiguilles jaune-orangé, $F_{inst.} = 193°\text{-}194°$; $F_{litt.}$ ([18]) ([19]) $= 193°\text{-}194°$; Rt = 85 o/o.

Dichloro-1.4 anthraquinone, $C_{14}H_6O_2Cl_2$

Elle a été obtenue suivant la technique utilisée par F. Ullmann et Gonzetti ([20]) et, plus récemment, par Ch. Dufraisse et L. Velluz ([19]) : chloruration par PCl_5 de la chloro-1 hydroxy-4 anthraquinone. L'opération, considérée comme « assez irrégulière » par ces derniers, est parfaitement reproductible si l'on prend soin : de n'utiliser que PCl_5 fraîchement sublimé, de chasser $POCl_3$ au fur et à mesure de sa formation pendant la réaction, de soumettre le produit obtenu à un lavage alcalin pour éliminer la chloro-1 hydroxy-4 anthraquinone qui n'a pas réagi. Après cristallisation dans l'acide acétique en présence d'un peu d'acide chromique on obtient, à partir de 1 g. de quinone, 0,93 g. d'aiguilles jaunes, $F_{inst.} = 187°$; $F_{litt.}$ ([19]) $= 187°$; Rt = 70 o/o.

Diphénoxy-1.4 anthraquinone, $C_{26}H_{16}O_4$ (XIV*a*)

Elle a été préparée, sans modification, par la méthode indiquée par F. Ullmann et G. Billig ([21]). On chauffe à 150° environ, 1,15 g. de potasse anhydre décarbonatée avec 15 g. de phénol récemment distillé, jusqu'à élimination totale de l'eau formée. On ajoute 0,1 g. de Cu en poudre 1,85 g. de dichloro-1.4 anthraquinone et maintient à 180° pendant 2 heures. Par cristallisation dans l'alcool méthylique on obtient 1,8 g. d'aiguilles jaunes, $F_{inst.} = 165°$; $F_{litt.}$ ([21]) $= 165°$; Rt = 70 o/o.

Diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 diphénoxy-1.4 anthracène (quinol), $C_{38}H_{28}O_4$ (XIV*b*)

On l'obtient, comme les quinols de diéthoxy-1 4 et dibenzyloxy-1.4 anthraquinone, par action d'une solution concentrée de bromure de phénylmagnésium sur l'anthraquinone correspondante (1 g. de magnésium, 7 g. de bromobenzène et 30 cm³ d'éther pour 1 g. de

([20]) F. Ullmann et A. Conzetti, *B.*, 1920, 53, 831.
([21]) F. Ullmann et G. Billig, *A.*, 1911, 381, 16.

quinone en solution dans 15 cm³ de benzène anhydre). Par cristallisation dans un mélange benzène-éther on obtient 0,63 g. de cristaux incolores, $F_{inst.} = 229°$; Rt = 45 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 83,1 ; H, 5,1. — Calc. : C, 83,18 ; H, 5,14.

Diphényl-9.10 diphénoxy-1.4 anthracène, $C_{38}H_{26}O_2$ (XIV*c*)

On réduit le quinol (XIV*b*) par IK/acide acétique, comme pour la préparation des diéthoxy-1.4 et dibenzyloxy-1.4 anthracène. Par recristallisation dans un mélange de 1 partie de benzène et 2 parties d'acide acétique, on obtient environ 0,8 g. d'aiguilles jaune-vert, $F_{inst.} = 222°$; Rt = 80 o/o. *Anal.* : Tr. o/o : C, 88,5 ; H, 5,0. — Calc. : C, 88,68 ; H, 5,09.

Les solubilités sont comparables à celles des diéthers précédents.

CHAPITRE III

PHOTOOXYDES DE DIALCOXY-1.4 DIPHÉNYLANTHRACÈNES

Les études systématiques entreprises par Ch. Dufraisse et ses collaborateurs en vue de déterminer, pour la molécule du mésodiphénylanthracène, l'influence des substituants et de leur position sur la stabilité de l'oxygène des photooxydes, ont abouti aux résultats que l'on connaît ([22]). Le départ de l'oxygène des photooxydes a toujours lieu, plus ou moins complètement, à des températures avoisinant la température de décomposition de celui du mésodiphénylanthracène lui-même (180°). Un effet nettement favorable n'a été constaté que pour les diméthoxy-2.3 et 1.4. Il est maximum avec le photooxyde du diphényl-9.10 diméthoxy-1.4 anthracène (VII*c*) qui libère son oxygène dès la température ambiante.

L'objet de ce travail était de déterminer quelle pouvait être l'influence d'autres alcoxyles fixés en 1.4 sur la molécule du mésodiphénylanthracène. Les diéthers que nous avons préparés nous ont paru assez variés pour nous inciter à donner une première interprétation des résultats obtenus.

Nous pouvons affirmer dès maintenant que, quel que soit l'alcoyle fixé, les positions 1.4 restent privilégiées ; par rapport au mésodiphénylanthracène il y a toujours un abaissement appréciable de la température de décomposition du photooxyde. Par contre, si la vitesse

([22]) A. Etienne, *Traité de Chimie organique* de Grignard, 1949, 17, 1299. Masson et Cie, Paris.

de dissociation à température ambiante est assez rapide pour le photooxyde du diméthoxy-1.4 diphénylanthracène (30 o/o en 10 jours) (65 o/o en 30 jours) (1), elle décroît très rapidement avec les termes supérieurs.

De plus, tous ces photooxydes se décomposent avec émission de lumière (1). Nous avons déjà signalé ce phénomène — auquel on a donné le nom de « désoxydoluminescence » — pour un certain nombre de photooxydes de la série diphénylanthracènique (photooxydiphénylanthracène et photooxydiphénylazanthracène par exemple). Mais, dans le cas des dialcoxy-1.4 diphénylanthracènes, l'intensité de la lumière est considérablement plus importante. Cette luminescence, observée ici avec une si grande netteté, sans altération de la matière organique, constitue un phénomène entièrement distinct des autres luminescences auxquelles participe l'oxygène. On admet généralement, en effet, et bien que le mécanisme ne soit pas élucidé, qu'il y a pour ces luminescences, émission de lumière par oxydation biochimique et chimique des substances carbonées (oxydoluminescence) : cas de la luciférine, des magnésiens, des luminols, etc. Ici, au contraire, il y a émission de lumière avec dégagement d'oxygène (désoxydoluminescence), sans attaque du substrat carboné, suivant le schéma : $AO_2 \rightarrow A + O_2 + h\nu$. La détermination de la température correspondant au seuil de perception de cette désoxydoluminescence est devenue, du fait de l'intensité de celle-ci, plus précise que la mesure de la température de décomposition que l'on utilisait jusqu'ici pour la classification des photooxydes en fonction de leur labilité.

Le dégagement à température ordinaire de l'oxygène des photooxydes de diméthoxy-1.4, diéthoxy-1.4 et dibenzyloxy-1.4 diphénylanthracène a été étudié manométriquement. Le photooxyde diéthoxylé se dissocie environ 8 fois moins vite que le diméthoxylé et le dipropoxylé encore plus lentement; quant au photooxyde dibenzyloxylé, il ne se décompose pas même après deux ans. On peut résumer schématiquement ces données expérimentales dans le graphique suivant :

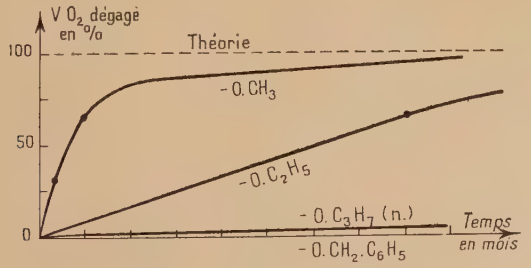


Fig. 1.

La courbe obtenue pour le photooxyde du diméthoxy-1.4 diphénylanthracène est identique à celle présentée par Ch. Dufraisse et L. Velluz. Les autres photooxydes n'ayant pas manifesté de dissociabilité supérieure à celle du propyle, la généralisation de cette étude manométrique était rendue inutile par la simple lecture du graphique ci-dessus.

Au contraire, la mesure des températures de « début de la décomposition normale » et, surtout, « d'apparition de la luminescence », fournissait les indications désirées avec une précision déjà excellente, et beaucoup plus rapidement. On peut ainsi considérer que, lorsque ce seuil de perception de la désoxydoluminescence se situe au-dessus de 60°, le photooxyde est stable à température ambiante.

Jusqu'à maintenant, le photooxyde du diméthoxy-1.4 diphénylanthracène (VII*c*) reste, des photooxydes connus, le plus sensible à la thermolyse ([23]). Il aurait été intéressant de le comparer à celui du dihydroxy-1.4 (III), mais nous avons vu que ce diphénol n'est pas photooxydable dans les conditions habituelles et qu'il s'oxyde spontanément à l'air, avec formation de diphényl-9.10 anthraquinone-1.4 (I) et d'eau oxygénée.

L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le tableau suivant; les photooxydes y sont classés par ordre de stabilité croissante.

TABLEAU

	Seuil de perception de la luminescence	Début de la décomposition normale	Température décomposition normale	Rt en O_2 libre	Dissociation à la température ambiante
O — CH_3	30	65	80	95 o/o	Lente
O — CH_2 — CH_3 . .	35	70	80	95 »	Très lente
O — CH_2 — CH_2 — Cl.	60	70	85	60 »	Infime
O — CH_2 — CH_2 — CH_3 .	55	75	90	90 »	Infime
O — CH_2 — CH_2 — Br.	75	90	100	45 »	Négligeable
O — CH_2 — C_6H_5 . .	80	90	100	95 »	Nulle
O—CH(CH_3)(CH_3) . . .	85	110	120	90 »	Nulle
O — C_6H_5	140	150	160	50 »	Nulle
H (diphénylanthracène)	—	150	170	95 »	Nulle

([23]) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et Mme L. VELLUZ, *C. R.*, 1939, 208, 1822.

Si l'on se réfère au mécanisme déjà proposé pour la décomposition des photooxydes ([24]) et, par exemple, à la notion bien connue d'effet inductif du méthyle (effet + I), le photooxyde diéthoxylé, et à plus forte raison diisopropoxylé et diphénoxylé, devrait être notablement moins stable que le photooxyde diméthoxylé. Les résultats réunis dans le tableau ci-dessus sont formels : la curieuse propriété mobilisante des alcoxyles ne doit pas être rapportée à leur effet inductif.

Quoi qu'il en soit, la dissociation de tous ces photooxydes a lieu d'une façon régulière et l'on retrouve l'hydrocarbure initial dans un grand état de pureté. Les rendements en oxygène libre sont, sauf influence secondaire [cas des halogènes des *bis*-(chloro-2' éthoxy) et du *bis*-(bromo-2' éthoxy)], très voisins de la théorie (90 à 95 o/o).

Il est bon de rappeler ici que nous avons rencontré, pour la préparation de ces photooxydes, des difficultés analogues à celles signalées par Ch. Dufraisse et L. Velluz ([1]) à propos des photooxydes diméthoxylés. Leur sensibilité extrême à l'égard du sulfure de carbone irradié ne nous a pas permis de les préparer dans ce solvant. Même en présence de carbonate de sodium solide — déjà utilisé pour neutraliser les produits acides formés lors de l'irradiation de CS_2 ([25]) — cette sensibilité n'est que partiellement atténuée. Au contraire, en solution éthérée, la photooxydation, bien que très lente, se fait dans d'assez bonnes conditions. La fin de l'irradiation reste néanmoins toujours délicate à saisir.

Partie expérimentale.

A. — Préparation des photooxydes.

Exposés à la lumière solaire en solution sulfocarbonique, à 0,1 g. pour 100 cm³, les diphényl-9.10 dialcoxy-1.4 anthracènes, tout comme le diphényl-9.10 diméthoxy-1.4 anthracène (VII*c*), se résinifient en peu de temps. En présence de carbonate de sodium solide, on obtient parfois le photooxyde, après quelques minutes d'irradiation, mais l'opération s'est montrée assez irrégulière. Par contre, en solution éthérée à 0,1 g. pour 200 cm³, la photooxydation est plus facile à conduire ; elle est parfaitement reproductible mais beaucoup moins rapide (60 à 90 minutes suivant l'état du ciel). On arrête l'irradiation un peu avant que la fluorescence n'ait disparu. Après concentration de la solution au tiers, à 20° environ, et lavage à l'éther de pétrole, on obtient le photooxyde en cristaux incolores.

([24]) Ch. Dufraisse, R. Demuynck et A. Allais, *C. R.*, 1942, **215**, 487.
([25]) Ch. Dufraisse, A. Etienne et J. Rigaudy, *Bull. Soc. Chim*, 1948 [5], **15**, 804.

Nous avons pu préparer ainsi tous les photooxydes dialcoxylés en 1.4. Les rendements restent compris entre 70 et 80 o/o sauf pour le photooxydiphényl-9.10 diphénoxy-1.4 anthracène pour lequel le rendement ne dépasse pas 50 o/o.

B. — Dissociation thermique des photooxydes.

A titre d'exemple, nous donnons les indications relatives au cas du photooxyde du diphényl-9.10 diéthoxy-1.4 anthracène. Par chauffage lent on perçoit la luminescence dès 35°, mais le dégagement gazeux n'est appréciable que vers 70°. La décomposition est totale, pour 0,07 g. de photooxyde, après 45 minutes de chauffage à 80°-85°. On obtient 3,6 cm^3 de gaz entièrement absorbable par l'hydrosulfite en solution alcaline; Rt en O_2 libre = 95 o/o. On récupère 95 o/o du diphényl-9.10 diéthoxy-1.4 anthracène.

La thermolyse des autres photooxydes a été réalisée de façon identique. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau ci-dessus.

Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique.

LIVRES NOUVEAUX

Eléments de Science et de Technologie du Caoutchouc, par Jean Le Bras. Préface du Professeur Charles Dufraisse, Membre de l'Institut. Un vol., 336 pages. Société d'Editions Techniques Coloniales, 3, square Pétrarque, Paris.

« Il est certain que la vie des sociétés modernes est maintenant conditionnée par le caoutchouc comme elle l'est par la houille, l'acier ou le pétrole et que l'homme ne saurait désormais, en l'absence de cette matière première, répondre à la plupart de ses besoins essentiels. »

Telle est une des dernières phrases de l'ouvrage *Eléments de Science et de Technologie du Caoutchouc* publié par l'Institut Français du Caoutchouc, sous la direction de Jean Le Bras.

Cet ouvrage est particulièrement destiné à tous ceux qui veulent s'instruire sur ce matériau qui, à l'époque de sa découverte, était considéré comme une « bizarrerie » de la nature et qui a maintenant un droit tout particulier dans la vie moderne. Ecrit par une équipe de spécialistes, c'est le premier ouvrage de langue française qui donne un aperçu général précis et concis, depuis la récolte du latex jusqu'aux nombreuses applications du caoutchouc manufacturé. Abondamment illustré de schémas, figures, graphiques et reproductions, il est d'une lecture aisée, sans qu'il soit besoin d'avoir des connaissances étendues en physique et en chimie : il s'adresse ainsi à un public très étendu qui y trouvera un exposé clair et précis sur les notions les plus essentielles.

Principaux chapitres :

Sources et récolte du caoutchouc. Le latex : Composition et propriétés. Propriétés physiques du caoutchouc. Composition chimique et structure du caoutchouc. Propriétés chimiques du caoutchouc. La vulcanisation. Les ingrédients et leur emploi. Mise en œuvre du caoutchouc : Principales phases et appareillage Analyses et essais du latex et du caoutchouc. Ebonite. Régénéré. Dérivés chimiques du caoutchouc. Les emplois directs du latex. Les caoutchoucs artificiels.

Aspects théoriques de la chimie du caoutchouc. Les applications du caoutchouc.

A. Willemart.

Les méthodes d'analyse des réactions en solution, par G. Charlot et R. Gauguin. Un vol. broché, 328 pages, 242 fig., Masson et Cie., 120, Bd Saint-Germain, Paris (VI[e]), Paris, 1951. Prix : 2 200 francs.

Notre Collègue G. Charlot, Professeur de chimie analytique à l'Ecole supérieure de Physique et de Chimie de Paris est l'un des spécialistes les plus réputés d'une discipline qu'il a contribué à rénover. Ses ouvrages précédents sur l'analyse quantitative minérale et sur l'analyse qualitative ont eu un succès mérité.

Dans ce nouveau livre, écrit en collaboration avec M. Gauguin sous-chef de travaux pratiques à la même Ecole, il porte plus spécialement son attention sur les principales méthodes d'analyse des réactions en solution, domaine qui, aussi paradoxal que cela paraisse, est encore fort mal connu. Les auteurs traitent des méthodes de détermination des formules des composés dissous, des coefficients de réactions et des constantes d'équilibre telles que : constante d'acidité ou de dissociation des complexes, produits de solubilité, potentiel normal, coefficient de partage, en s'attachant aux principes généraux des méthodes instrumentales, sans cependant entrer dans des détails inutiles pour ce qui concerne les applications.

Après un premier chapitre sur les types fondamentaux de réactions, les réducteurs et les oxydants, les complexes, les acides et les bases, puis deux autres chapitres, l'un sur les variations de concentration au cours des réactions et les principes de la détermination des constantes, l'autre sur les caractéristiques des différentes courbes de titrage et l'analyse des réactions, les auteurs consacrent un très important et très intéressant chapitre à l'utilisation des méthodes instrumentales : spectrophotométrie par absorption, méthodes potentiométriques, coulométrie, polarographie, ampérométrie, conductimétrie et à toute une série de méthodes qui trouvent leur champ d'application propre telles que la polarimétrie, la magnétométrie, la cryométrie, l'osmométrie, les échangeurs d'ions, la radiométrie, l'électrophorèse pour n'en citer que quelques unes.

Après quelques exemples variés viennent des chapitres sur les réactions avec précipitation, l'utilisation des solvants variés, les indicateurs, les vitesses de réaction, les réactions réalisées irréversiblement. En appendice figurent l'influence de la force ionique de la solution, l'activité, un rappel des principales définitions, conventions et notations et des tableaux de constantes d'équilibre. De nombreuses

références bibliographiques complètent l'ouvrage. Nul doute que ce livre soit un précieux instrument de travail qui doit trouver sa place dans tout laboratoire d'analyse. Il obtiendra le même succès enviable que les précédents.

G. Champetier.

Les grandes fonctions de la chimie organique et leurs principales applications, par A. Willemart et R. Chaux. Un vol. relié, 880 pages, nombreuses figures, 2 hors-texte, Dunod, 92, rue Bonaparte, Paris, 1952. Prix : 5 800 francs.

La Chimie a été qualifiée de Science conquérante, aucun autre qualificatif ne pouvait mieux s'appliquer à la chimie organique dont le domaine s'étend continuellement sans que l'on puisse y assigner des limites. Les applications de la chimie organique comptent parmi les plus importantes pour le progrès humain, les matières colorantes, les parfums, les explosifs, les produits tensioactifs, les matières plastiques, les fibres textiles, les élastomères, les produits pharmaceutiques, les insecticides, les vitamines, les hormones, la biologie, la médecine sont redevables à la synthèse organicienne. Il existe de nombreux et excellents traités consacrés à l'étude des fonctions de la chimie organique mais celles-ci sont envisagées toutefois du seul point de vue de la constitution des molécules carbonées et de leurs modes de réactions. D'autres ouvrages envisagent uniquement les développements de la chimie organique appliquée et prennent comme plan d'étude, soit les synthèses découlant des matières premières fondamentales, soit les diverses catégories de produits d'application pratique que donne la chimie organique. MM. Willemart et Chaux ont réalisé un nouveau mode d'exposition de la chimie organique qui, tout en décrivant les propriétés des principales fonctions dans l'ordre habituel, tient compte à la fois des méthodes de préparation du laboratoire et des procédés de fabrication industriels, ainsi que des applications des divers composés. Rompant, de ce fait, avec les méthodes d'exposition classiques des ouvrages de chimie organique, les auteurs ont réalisé un livre qui sans être un traité de chimie organique appliquée tient compte des apports de la chimie organique industrielle et place sur le même plan éducatif toutes les méthodes de préparation qu'elles soient réalisables dans un ballon de verre au laboratoire ou dans un atelier industriel. De même les corps organiques ne demeurent plus dans l'esprit du lecteur de simples produits de laboratoires mais, quand c'est le cas, des corps intermédiaires ou des produits finis aux multiples applications présentes ou futures. La chimie organique prend ainsi un aspect pratique qui retiendra l'attention des étudiants et des techniciens sans que la rigueur scientifique et la culture générale soient sacrifiées. Les généralités de la

chimie organique ont été réduites au minimum en tête de l'ouvrage et les divers points fondamentaux de la chimie organique générale sont traités au fur et à mesure que se développe l'étude des fonctions ; c'est le cas pour les phénomènes d'isomérie, la représentation géométrique de la liaison acétylénique, les variations de propriétés physiques dans les séries homologues des hydrocarbures ou des alcools, les structures des molécules d'après les spectres d'absorption et de diffraction de rayons X. On trouvera de même, à leur place logique, d'importants chapitres sur les pétroles, les houilles, les caoutchoucs synthétiques, le bois, les matières colorantes, les protéides, les vitamines et les hormones, ainsi que des exposés sur les résines synthétiques à base d'aldéhydes, les sulfamides, les savons, les agents tensioactifs, la lubrification et le graissage, les polyamides, les colles et gélatines, les encres, les tanins, les antibiotiques. Chaque chapitre se termine par une indication bibliographique sur les ouvrages généraux et les articles qui permettront aux lecteurs de compléter leur documentation. Un important index alphabétique termine l'ouvrage. MM. Willemart et Chaux ont fait œuvre utile, leur livre est présenté par l'éditeur d'une manière impeccable notamment du point de vue des formules qui rend sa consultation aisée. Par sa forme d'exposition, ses qualités pédagogiques et la variété des renseignements qu'il renferme il n'est pas douteux que cet ouvrage recevra un accueil chaleureux d'un public étendu.

G. C.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1952, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1499, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2528. — 4-1952

ATTAQUE DES CARBURES MÉTALLIQUES PAR LA VAPEUR D'EAU ET LES VAPEURS ORGANIQUES (*)

Par Jacques de VILLELUME

INTRODUCTION

Les carbures métalliques, qui peuvent être considérés comme des *combinaisons de carbone et de différents métaux*, se classent en plusieurs catégories, soit que l'on considère leurs conditions de formation, soit que l'on étudie leurs produits de réaction avec différents agents chimiques.

Le but de ce travail est d'examiner les réactions encore mal connues de certains carbures métalliques sur la vapeur d'eau et, plus généralement, sur des corps présentant des groupes oxhydriles.

Il apparaît en effet, d'après les renseignements bibliographiques, que les recherches sur les réactions des carbures ont été surtout limitées à l'action de l'eau liquide et des solutions aqueuses de différents corps et à l'action de la vapeur d'eau à des températures qui dépassent 500°.

Fort peu de recherches sur les réactions des carbures entre 100° et 500° paraissent avoir eté faites et, comme on le verra, c'est justement ce domaine expérimental qui présente pour la production des différents carbures saturés, acétyléniques, éthyléniques, le plus de possibilités.

Moissan (1) a classé les différents carbures d'après leurs produits de réaction à l'eau froide :

— carbures qui ne dégagent que de l'acétylène : carbures de lithium, de sodium, de potassium, de rubidium, de cæsium, de calcium, de strontium et de baryum ;

(*) Thèse de Doctorat ès sciences soutenue le 21 février 1951 devant la Faculté des Sciences de Paris.

lication périodique bimestrielle

— carbures qui ne dégagent que du méthane : carbures d'aluminium et de glucinium ;

— carbure qui ne dégage que du méthane et de l'hydrogène : carbure de manganèse ;

— carbures qui dégagent un mélange de carbures d'hydrogène et d'hydrogène : carbures de thorium et d'yttrium ;

— carbures qui dégagent un mélange de carbures d'hydrogène avec une petite quantité de carbures liquides : carbures de cérium, de lanthane, de praséodyme, de néodyme et de samarium ;

— carbure qui dégage des carbures d'hydrogène avec une petite quantité de carbures solides et liquides : carbure d'uranium ;

— carbures indécomposables à l'eau froide : carbures de fer, de chrome, de tungstène, de vanadium, de zirconium et de titane.

Delépine (1) a complété cette classification et en a donné dès 1904 un schéma ingénieux en représentant sur deux circonférences concentriques les produits de réaction des principaux carbures métalliques sur l'eau et sur l'acide chlorhydrique. Il a groupé les carbures par familles, notamment celle des métaux à oxydes acides et celle des métaux monétaires.

L'attaque par les acides a été étudiée depuis par Damiens (2) sur les carbures de terres rares et par Myers (3), Schenck (4) et Vauthrin (5) sur les carbures de fer et de manganèse.

Je citerai pour terminer les auteurs qui ont amorcé l'étude de l'attaque des carbures métalliques par la vapeur d'eau :

Siemens et Halske (6) et Hackspill, qui ont obtenu par attaque du carbure de calcium au-dessus de 500° C de la chaux, de l'hydrogène et du gaz carbonique.

Tischenko (7), qui a caractérisé dans les gaz dégagés dans l'attaque du carbure de calcium et des carbures de terres rares du méthane, de l'acétylène et de l'éthylène.

Negishi (8), qui a obtenu du styrolène en traitant le carbure de calcium à chaud par un courant d'azote après passage dans des barboteurs où il s'est saturé de vapeur d'eau.

On voit d'après ce qui précède l'importance des recherches à effectuer. Ma contribution personnelle, primitivement limitée à l'étude des carbures de terres rares, a été étendue à d'autres carbures appartenant aux différents types connus, les carbures de calcium, de lanthane, de cérium, de fer, de manganèse et d'aluminium.

J'ai étudié plus spécialement l'attaque de ces carbures métalliques par la vapeur d'eau et les vapeurs d'alcool méthylique, d'alcool éthylique et d'aldéhyde éthylique.

En vue de ces recherches, j'ai utilisé les méthodes usuelles de préparation et de dosage des carbures métalliques.

J'exposerai le principe et les résultats de l'analyse des produits de

réaction de ces carbures avec les vapeurs en étudiant successivement les gaz dégagés et les produits de condensation formés.

La comparaison des bilans obtenus me permettra enfin d'indiquer comment on peut prévoir la nature des produits de réaction d'un carbure métallique avec une vapeur et de rapprocher ces produits de ceux qui sont obtenus par attaque à l'eau froide.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATIONS DES CARBURES MÉTALLIQUES

Les méthodes de préparation des carbures métalliques sont très nombreuses et j'en ferai l'étude dans une prochaine publication ; je me contenterai de signaler les préparations des seuls carbures métalliques que j'ai étudiés. Dans le cas le plus fréquent, un carbure se prépare par action du carbone en poudre sur l'oxyde à température élevée.

J'ai utilisé du carbone purifié selon le procédé de Trombe, Foex,

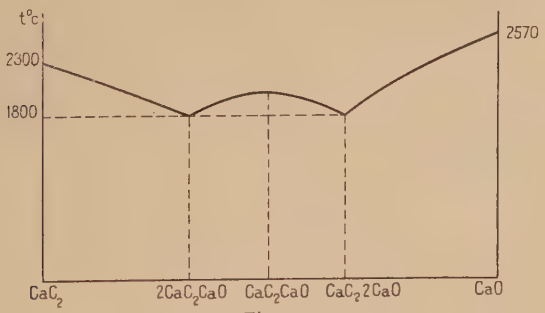


Fig. 1.

Bardet (9). Il consiste à faire passer un courant intense dans une fine baguette de graphite, de sorte qu'il y règne une température très élevée à laquelle toutes les impuretés se volatilisent ; ce carbone presque spectrographiquement pur est ensuite réduit en poudre par broyages successifs.

Le carbone en poudre et l'oxyde sont mélangés en proportions voulues ; la masse est brassée assez longtemps de façon qu'elle soit homogène et elle est chauffée en creuset de carbone sous gaz inerte.

Le carbure métallique obtenu peut être mélangé d'oxyde et de carbone n'ayant pas réagi. C'est par exemple le cas du carbure de calcium qui forme avec la chaux l'eutectique $2\,CaC_2CaO$ (10) (fig. 1).

Des essais systématiques m'ont permis de m'assurer que la présence de quantités limitées de carbone et d'oxyde dans une masse carburée ne modifie pas les résultats obtenus dans l'attaque par la vapeur d'eau.

Carbure de calcium

1° J'ai préparé le carbure de calcium par action du carbone sur la chaux et je l'ai analysé selon la méthode classique :

a) détermination du carbone total par combustion dans l'oxygène à 800° C et absorption du gaz carbonique par la potasse ;

b) détermination du graphite après attaque à l'eau et traitement de la masse par l'acide chlorhydrique à l'ébullition ; l'acide a pour but de dissoudre les polymères dans le cas où il s'en formerait ;

c) détermination du taux de carbone combiné, le poids de carbone combiné est la différence du poids de carbone total et du poids de graphite. Rapporté au poids de la prise d'essai, il donne le taux de carbone combiné ; ce dernier, rapporté au taux de carbone combiné théorique, donne la richesse du carbure C_2Ca 76,2 — CaO 23,8.

2° Par ailleurs, j'ai préparé le carbure de calcium par action du carbone en poudre sur le calcium fondu vers 1000° C en opérant soit sous vide, soit sous argon. Il convient d'utiliser un léger excès de carbone pour obtenir la carburation complète du calcium.

La masse est chauffée en creuset de fer au four à haute fréquence ; le produit obtenu est broyé et conservé en tube scellé. Il contient environ 3 o/o de carbone libre.

Carbures de terres rares

Carbure de lanthane

1° *Travaux antérieurs.* — Moissan (11) a préparé le carbure de lanthane en chauffant un mélange d'oxyde trivalent et de charbon de sucre au four à arc ; il a noté que la réduction de l'oxyde de lanthane demande une température plus élevée que celle de l'oxyde de cérium.

Friederich-Sittig (12) indiquent que la préparation se fait en plusieurs stades ; le mélange d'oxyde de lanthane et de carbone donne dans l'azote du nitrure à partir de 800° C ; ce nitrure se décompose vers 1 600° C pour donner du carbure.

Hartmann (13) a préparé la cyanamide de lanthane en faisant passer sur l'oxyde vers 850° C un mélange de vapeurs d'ammoniac et d'acide cyanhydrique. Cette cyanamide se décompose par chauffage dans le vide au-dessus de 1000° C et donne le carbure de lanthane.

2° *Préparation et dosage.* — J'ai préparé le carbure de lanthane par réduction du trioxyde par le carbone vers 2 000° C; le début de la réaction s'observe facilement car le mélange gonfle de façon importante.

Le carbure se forme à 1 700° C en prenant un pouvoir émissif considérable. Le carbure fondu a une surface blanc d'argent et sa cassure est légèrement mordorée; il adhère aux parois du creuset de graphite et paraît moins dur que le carbure de cérium.

Il a une odeur alliacée et s'oxyde facilement; au bout de quelques heures d'exposition à l'air, il apparaît de l'oxyde blanc.

Le carbure a été broyé et soumis à une lévigation dans le xylène selon la méthode de Damiens (2) pour séparer la plus grande partie du carbone qu'il contient.

Le dosage a été fait selon la méthode habituelle : détermination du carbone total par combustion dans l'oxygène au rouge, analyse du graphite par pesée après attaque à l'eau et dissolution de l'hydroxyde formé dans l'acide chlorhydrique concentré. Le carbure de lanthane titre 95 o/o de LaC_2 et 5 o/o de C_.

Carbure de cérium

1° *Travaux antérieurs.* — Moissan (14) a obtenu le carbure de cérium en chauffant un mélange de charbon de sucre et de bioxyde de cérium au four à arc.

Muthmann (15) a repris sa méthode en fondant le mélange par petites portions dans l'arc lui-même.

Friederich et Sittig (12), Agte et Moers (16) indiquent que la préparation se fait en différents stades : vers 1 250° C, le bioxyde est réduit en oxyde céreux; l'oxyde se transforme vers 1 600° C au contact de l'azote en nitrure brun noir; enfin, au-dessus de 1 800° C le nitrure se décompose et il ne subsiste que le carbure.

Hartmann (13) a préparé récemment la cyanamide de cérium en faisant passer sur le bioxyde vers 850° C un mélange de vapeurs d'ammoniac et d'acide cyanhydrique. La cyanamide se transforme en carbure avec départ d'azote par chauffage dans le vide au-dessus de 1 000° C.

Andrieux (17) enfin indique une méthode de synthèse, par électrolyse d'un bain de métaborate de cérium en présence d'halogénures alcalins entre électrodes de graphite.

2° J'ai préparé le carbure de cérium à partir de bioxyde en chauffant au four Tammann le mélange bioxyde et carbone humecté de benzène et comprimé à la presse hydraulique (1).

(1) J'ai préparé le bioxyde de cérium à partir du carbonate; ce bioxyde titre 99,5 o/o et la principale impureté est l'oxyde ferrique.

Le mélange bioxyde de cérium et carbone comprimé à l'état humide dans une matrice en fer prend une coloration gris bleu ; il s'agirait d'un phénomène comparable à celui que l'on observe avec les anhydrides molybdique et tungstique.

Le chauffage est poussé au delà de 2 000° pour accélérer la carburation ; il y a volatilisation partielle de l'oxyde céreux et fusion du carbure.

Après refroidissement, le produit est broyé et conservé en tube scellé sous hydrogène. Le carbure fraîchement préparé a une odeur alliacée et apparaît d'un jaune métallique ; l'observation au microscope y décèle des stries et des nervures. De plus, le carbure est pyrophorique, au même titre que le métal et les oxydes inférieurs.

L'oxydation du carbure de cérium est difficile à éviter et la masse se couvre d'une teinte grise uniforme. Le produit laissé à l'air s'oxyde rapidement ; la masse augmente considérablement de volume et devient jaunâtre.

Des essais parallèles faits à partir du métal montrent que le cérium fondu en petite quantité en creuset de carbone se carbure rapidement à 1 000°. Par attaque à l'eau, la masse dégage successivement de l'ammoniac et des hydrocarbures gazeux, indiquant ainsi qu'il s'est formé simultanément nitrure et carbure.

Le dosage du carbure de cérium s'est fait comme celui du carbure de calcium ; le carbure de cérium titre 70 o/o de CeC_2, 27 o/o de Ce_2O_3 et 3 o/o de C.

Carbure de fer

1° *Travaux antérieurs.* — *a*) Moissan (18) prépare le carbure de fer au four à arc en fondant du fer de Suède en creuset de carbone et en le trempant dans l'eau froide.

La cémentite se sépare comme résidu après une attaque de deux heures par l'acide nitrique fumant à l'ébullition.

On peut aussi la séparer par électrolyse du produit brut en milieu chlorhydrique.

b) Charpy et Pinguault (19) préparent la cémentite pure par action du cyanure de sodium entre 650° et 850° sur la limaille de fer ; la séparation du fer résiduel se fait par l'acide nitrique.

c) Les Allemands ont étudié la cémentation du fer par les hydrocarbures gazeux. A côté des travaux de Fischer sur l'action de l'acétylène sur le fer réduit, signalons les études faites par Bahr et Jessen (20) avec l'oxyde de carbone et par Schenck (21) avec le méthane. Ce dernier a constaté que la magnésie mélangée à la limaille de fer exerce une action inhibitrice sur la carburation du fer par le méthane.

d) Koch (22) a décrit récemment une méthode de séparation du carbure de fer contenu dans les aciers. A un potentiel bien déterminé

l'attaque anodique d'un acier fait disparaître la phase ferritique et laisse comme résidu de la cémentite et du graphite ; ces derniers sont séparés par centrifugation.

2° J'ai repris la méthode de cémentation par les cyanures alcalins fondus. Un fil de fer soigneusement décapé et d'un diamètre de l'ordre du millimètre est enroulé en hélice circulaire et cémenté par un cyanure alcalin en creuset de carbone.

Le creuset est chauffé au four à gaz et la température comprise entre 650° et 850° C contrôlée par un thermocouple sous gaine de silice ; il est à remarquer que cette silice se désagrège assez rapidement au contact des vapeurs de cyanure. Le chauffage est prolongé pendant 24 heures.

La masse est reprise par l'acide nitrique dilué à froid puis par l'acide concentré à l'ébullition.

Le fil carburé se colore superficiellement en bleu par formation de bleu de Prusse. Le sel ferrique formé au contact de l'acide nitrique se combinerait au ferrocyanure pour donner le ferrocyanure ferrique.

L'action de l'acide nitrique concentré détruit ces complexes ; le carbure est ensuite lavé succcessivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther et finalement séché dans une atmosphère d'hydrogène.

Le fil carburé est noir, rugueux et très cassant ; on peut le briser en le laissant tomber. Il est également très dur et raie le verre.

Dosage. — Il est délicat de déterminer le carbone combiné dans un pareil mélange. On sait en effet que le carbure de fer n'est pas attaqué par l'eau froide et que l'attaque aux acides fait apparaître une forte proportion de carbone amorphe, qui vient de la métastabilité de la cémentite et qui varie avec les conditions d'expérience.

J'ai déterminé par combustion dans l'oxygène à 800° C la proportion de carbone total et j'ai étudié la répartition de ce carbone dans les différents produits de l'attaque du carbure par la vapeur d'eau. Le pourcentage de carbone total est de 9,92 o/o en poids, alors que le pourcentage théorique de la cémentite est de 6,7 o/o ; le produit est donc graphité.

Carbure de manganèse

1° *Travaux antérieurs.* — Moissan (23) prépare le carbure de manganèse en chauffant au four à arc de l'oxyde salin avec du charbon de sucre ou avec du carbure de calcium. Dans ce dernier cas, il y a une réaction de double décomposition ; il est facile de séparer le carbure de calcium résiduel en traitant par l'eau froide, utilisant le fait que le carbure de manganèse s'attaque lentement à l'eau. Moissan signale que l'on a intérêt à opérer dans un appareil fermé car il se forme des vapeurs de manganèse.

Ruff (24) a étudié l'équilibre carbone-manganèse métallique, dont il établit une partie du diagramme. Myers a repris cette préparation en chauffant par induction un bâtonnet comprimé de carbone et de manganèse en poudre vers 1 800° C pendant 20 minutes.

Fischer (25) a préparé les carbures de manganèse Mn_3C et Mn_5C_2 par passage d'un excès de méthane sur les oxydes entre 800° C et 1 000° C.

L'expérience a montré qu'en général les carbures obtenus se décomposent par l'eau quand ils ont été préparés en présence de baryte ou d'alumine et qu'ils ne se décomposent que par un acide fort quand ils ont été préparés en présence d'oxydes de fer, de nickel et de chrome.

2° Le carbure de manganèse a été préparé à partir de bioxyde de manganèse Prolabo RP et de carbone en poudre, par chauffage au four Tammann.

Vers 1 200° le bioxyde se transforme en oxyde salin et ce dernier se carbure au-dessus de 1 500° ; la masse est portée vingt minutes à 2 000° de manière à avoir une bonne carburation.

Le creuset qui contient le mélange est fermé durant le chauffage car le manganèse obtenu par réduction se vaporise facilement et brûle à l'air en donnant une poudre chocolat, probablement de l'oxyde salin.

Le produit de la réaction est broyé et conservé en tube scellé sous hydrogène ; il est très chargé de graphite comme toutes les poudres fines chauffées en creuset de carbone. Le taux de graphite est donc très supérieur au taux de carbone combiné, ce qui rend l'analyse du mélange aléatoire ; aussi, je me contenterai de donner la composition des gaz dégagés par attaque à la vapeur d'eau. Le carbure préparé se décompose très lentement à l'eau froide.

Carbure d'aluminium

Travaux antérieurs. — Moissan (26) a obtenu le carbure C_3Al_4 en chauffant un mélange d'aluminium et de charbon de sucre à la température d'ébullition de l'aluminium, 1 950° C ; la masse est concassée et l'aluminium en excès dissous dans l'acide chlorhydrique concentré vers 0° C.

Ruff (27) chauffe le mélange dans un creuset de carbone fermé en atmosphère d'hydrogène. Il signale qu'on obtient un produit gris C_2Al_3 par simple chauffage des quantités connues des composants.

Treadwell (28) réduit l'alumine par le carbone en atmosphère d'argon.

Préparation à partir d'alumine. — Le carbure d'aluminium a été préparé par réduction de l'alumine Prolabo RP par le carbone vers 2 000° C dans un creuset de carbone fermé.

Il est plus avantageux de partir d'alumine que d'aluminium pour deux raisons : un excès d'alumine pulvérulente ne gêne pas l'attaque du carbure d'aluminium alors que la présence d'un résidu d'aluminium est difficile à éviter et restreint considérablement la surface de contact ; les pertes d'aluminium par vaporisation au cours de la préparation sont beaucoup moins importantes quand on part d'alumine.

Enfin, j'ai opéré sous hydrogène pour éviter la formation du nitrure, qui reste stable en présence du carbure.

Je n'ai pas dosé le carbure d'aluminium car il ne s'attaque qu'imparfaitement à la vapeur d'eau et par suite il est illusoire de rapporter le taux des produits de réaction au taux de carbone combiné initial.

CHAPITRE II

ATTAQUE PAR LA VAPEUR D'EAU MÉTHODE D'ÉTUDE DES PRODUITS FORMÉS

A. — Principe de l'étude.

a) Conditions d'attaque. — J'ai étudié l'action de la vapeur d'eau sur les carbures métalliques à la pression atmosphérique.

L'attaque est faite à une température à laquelle la vapeur ne se condense pas au voisinage du carbure métallique et à laquelle elle ne décompose pas les produits de réaction ; on sait en effet que la vapeur d'eau se combine à certains carbures gazeux au-dessus de 600° en libérant du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Les attaques sont donc faites entre 100° et 600°.

L'expérience montre que les produits de réaction sont nombreux et se répartissent dans les phases gazeuse, liquides et solides ; j'expose dans ce qui suit la méthode d'étude de ces produits.

b) Analyse des gaz dégagés. — L'étude des carbures gazeux nécessite un appareil spécial où, pour être dans les meilleures conditions, l'analyse se fait sur un volume de gaz restreint, que l'on peut absorber et brûler en totalité sans avoir à répéter les opérations. Ce gaz est dilué dans l'azote qui lui sert de gaz entraîneur et lui assure les meilleures conditions de stabilité.

Le mélange azote-vapeur d'eau passe successivement dans un four à résistance où se trouve le carbure métallique et dans deux conden-

seurs où sont séparés l'eau et les produits de réaction solides et liquides.

L'azote et les hydrocarbures dégagés sont ensuite séchés sur chlorure de calcium avant d'être introduits dans l'appareil d'analyse de gaz.

On sait qu'il y a un équilibre entre vapeur d'eau et chlorure de calcium à la température ordinaire. La fixation de vapeur d'eau n'est absolument complète qu'à une température assez basse, de l'ordre de — 15°, température à laquelle des hydrocarbures gazeux se condensent, mais la tension de vapeur au voisinage de la température ordinaire est suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas lieu de faire de correction.

Les carbures gazeux forment un mélange complexe où interviennent carbures saturés, carbures éthyléniques et carbures acétyléniques.

L'analyse a pour but de les doser par familles suivant une méthode d'absorption et de combustion et de doser certains éléments de ces familles en les isolant par distillation fractionnée à partir des gaz liquéfiés.

J'ai utilisé une méthode pondérale pour que l'analyse de la phase gazeuse soit donnée facilement en pourcentage du carbone combiné du carbure métallique initial. Les dosages se font par pesées d'absorbeurs qui fixent les gaz.

Les gaz sont entraînés par un courant d'azote vers des absorbants sélectifs qui fixent les carbures non-saturés, l'oxyde de carbone et le gaz carbonique ; les carbures saturés qui constituent les gaz résiduels sont brûlés sur oxyde de cuivre.

Les carbures non saturés sont analysés en deux stades :

1° Le dosage de l'ensemble se fait par absorption par l'acide sulfurique à 66° $B_é$ en présence d'anhydride vanadique et de mercure pour fixer quantitativement l'éthylène.

L'acide sulfurique attaque le cyclopropane à la température ordinaire qui se dose ainsi avec les oléfines dont il se rapproche d'ailleurs beaucoup par ses propriétés. Ceci interviendra peu dans nos résultats car le propane lui-même est toujours en petite quantité.

2° Les acétyléniques sont absorbés par le réactif de Lebeau et Damiens, l'iodo-mercurate de potassium en solution alcaline. L'emploi d'une solution aqueuse introduit de la vapeur d'eau dans les gaz qui doivent être séchés sur chlorure de calcium ; les éthyléniques sont ensuite absorbés par l'acide sulfurique à 66° $B_é$. L'acide sulfurique très concentré émet quelques vapeurs acides que l'on arrête facilement en faisant circuler les gaz dans un laveur à chicanes.

On peut calculer exactement le poids de carbone correspondant à un poids de carbures éthyléniques absorbés de formule C_nH_{2n}, quel que soit n :

$$\text{Poids de C} = \frac{12}{14} \text{ poids } C_nH_{2n} \quad \text{(E)}.$$

Par contre, on commet une erreur en faisant le même calcul à partir du poids total des acétyléniques de formule C_nH_{2n-2} où le rapport $\frac{nC}{C_nH_{2n-2}}$ dépend de n ; j'ai calculé l'erreur relative commise sur chacun des carbures acétyléniques en utilisant l'équation (E) et j'ai trouvé que pour un nombre d'atomes de carbone égal à 2, 3, 4 les erreurs relatives correspondantes sont de 0, 2, 3. 10^{-2} et 3, 6. 10^{-2}.

L'oxyde de carbone et le gaz carbonique sont dosés après fixation de l'ensemble des carbures non saturés par l'acide sulfurique de manière à éviter que le gaz carbonique ne s'absorbe par l'iodo-mercurate alcalin. Il importe aussi de doser oxyde de carbone et gaz carbonique après les acétyléniques, car ces derniers seraient absorbés par leurs réactifs spécifiques. On ne connaît pas d'absorbant absolument sélectif pour l'oxyde de carbone ; le meilleur est le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique et saturé de chlorure de sodium pour empêcher l'absorption des carbures saturés. Le gaz carbonique est facilement absorbé par la potasse en pastilles ; on remarque d'ailleurs que l'oxyde de carbone ne se forme pratiquement pas car l'équilibre vapeur d'eau, oxyde de carbone, gaz carbonique est considéré au-dessous de 600°.

Les carbures saturés sont brûlés sur oxyde de cuivre à 800°C ; il faut atteindre cette température pour qu'il y ait combustion complète du méthane, mais on ne peut éviter un début de dissociation de l'oxyde cuivrique ; aussi faut-il changer assez souvent la masse de contact, qui se régénère un certain nombre de fois par exposition prolongée à l'air.

Des auteurs américains (29) ont proposé d'ajouter à l'oxyde de cuivre 1 o/o d'oxyde de fer pour retarder cette dissociation.

La méthode à l'oxyde de cuivre ne nécessite pas de gaz carburant ; c'est son gros avantage sur les méthodes de combustion dans l'oxygène sur fil de platine ou sur silica-gel platiné qui présentent toujours un danger d'explosion. Finalement, on dose les carbures saturés à l'état de gaz carbonique après avoir absorbé la vapeur d'eau par le chlorure de calcium.

Je n'ai pas dosé l'hydrogène car il brûle en partie sur les oxydes libérés par les carbures métalliques au cours de l'attaque.

La distillation fractionnée permet de séparer quantitativement les composés en C_1, C_2, C_3, C_4 chez les carbures saturés et les composés en C_2, C_3, C_4 chez les carbures non saturés.

Elle offre la possibilité dans certains cas de séparer les composés acétyléniques des composés éthyléniques ayant le même nombre d'atomes de carbone et de vérifier ainsi le dosage des acétyléniques dans les carbures non saturés.

Mais elle ne permet pas de séparer des isomères ; leur analyse,

d'ailleurs délicate, peut se faire par spectrographie Raman ou au spectrographe de masse (1).

Les points d'ébullition des différents carbures se classent dans l'ordre croissant de la manière suivante (tableau I) :

TABLEAU I

a) *Carbures non saturés :*

Eb.	— 104	— 84	— 47	— 32	— 23	— 5	+ 1	+ 8,5	+ 10
	éthylène	acétylène	propylène	allylène	propyne	butylène-butadiène	butylène-2	butyne	butadiyne

b) *Carbures saturés :*

Eb.	— 164	— 88	— 44	— 34,5 (750)	— 12 (726)	— 10,5	+ 1
	méthane	éthane	propane	cyclopropane	cyclobutane	isobutane	butane

J'ai été amené à grouper les gaz dans les fractions suivantes :

a) *Carbures non saturés :*

$t <$ — 60° C	éthylène + acétylène	C_2
— 60 $< t <$ — 10° C	propylène + allène + propyne	C_3
— 10 $< t <$ + 20° C	butyne + butadiyne + butylène + butadiène	C_4

b) *Carbures saturés :*

$t <$ — 100° C	méthane	C_1
— 100 $< t <$ — 60° C	éthane	C_2
— 60 $< t <$ — 20° C	propane + cyclopropane	C_3
— 20° C $< t <$ + 20° C	butane + cyclobutane + isobutane	C_4

(1) Je n'ai pas dosé le butadiène et l'ai compté dans la fraction oléfines en C_4.

On peut se demander jusqu'à quel point le fractionnement des gaz ainsi réalisé est efficace; il est facile de s'en faire une idée à partir des courbes expérimentales qui donnent les pressions de vapeur saturante des hydrocarbures en fonction de la température.

Les résultats partiels indiqués par les auteurs montrent qu'il arrive que dans une même famille il règne à la température d'ébullition de l'un des termes une tension de vapeur de son homologue supérieur qui n'est pas négligeable.

Egloff (30) indique ainsi pour les oléfines (tableau II).

Tableau II

	Point d'ébullition	Tension de vapeur
Ethylène	— 102°4	
Propylène	— 47°7	30 mm à — 102°4
Butylène	— 6°5	83 mm à — 47°7

Considérons deux hydrocarbures condensés dans le liquéfacteur. Quand la température s'élève, il se forme un équilibre liquide-vapeur et la loi de Henry permet de calculer la composition de la phase vapeur à partir de la composition de la phase liquide. Soient x_1 et x_2 le nombre de molécules de chaque composé dans la phase liquide, y_1 et y_2 le nombre de molécules correspondant dans la phase gazeuse, π_1 et π_2 les tensions de vapeur respectives.

La loi de Henry s'écrit :

$$\frac{y_2}{y_1} = \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{\pi_2}{\pi_1}.$$

Ainsi, à la température d'ébullition de l'un de ces hydrocarbures, il distille y_1 molécules de cet hydrocarbure et aussi y_2 molécules de l'autre hydrocarbure; l'erreur relative commise est donc égale à :

$$\text{(R)} \qquad \frac{y_1 + y_2 - y_1}{y_1} = \frac{y_2}{y_1} = \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{\pi_2}{\pi_1}.$$

J'ai remarqué que dans la série des oléfines la tension de vapeur du butylène est négligeable à la température d'ébullition de l'éthylène, ce qui me permet d'appliquer le raisonnement précédent.

La relation (R) montre que l'on commet une erreur relative de $\frac{30}{160} = 4$ o/o dans la détermination de l'éthylène par suite de l'entraî-

nement du propylène et une erreur relative de $\frac{83}{160} = 10{,}8$ o/o dans la détermination des butylènes par suite de leur entraînement par le propylène; finalement, les erreurs relatives se répartissent de la manière suivante :

Ethylène 4 o/o par excès, propylène 6,8 o/o par excès et butylène 10,8 o/o par défaut.

Les points d'ébullition des termes en C_2, C_3, C_4 variant peu quand on passe d'un carbure éthylénique à un carbure saturé ou à un carbure acétylénique, on peut prévoir des erreurs du même ordre de grandeur dans chaque famille, erreurs qui croissent quand les points d'ébullition des carbures se rapprochent.

Ce calcul rapide montre qu'il est indiqué de donner les résultats d'analyse des hydrocarbures par distillation fractionnée avec deux chiffres significatifs.

c) *Analyse des produits de condensation.* — L'attaque des carbures métalliques par la vapeur d'eau engendre la formation de produits condensés solides et liquides qui sont étudiés dans la mesure du possible en raison de leur grande diversité par les méthode habituelles d'analyse élémentaire, de recherche des fonctions et de détermination des constantes physiques.

B. — Appareillage.

a) Appareil pour l'étude des carbures gazeux

1° Attaque du carbure et formation des gaz (fig. 2). — La prise d'essai de carbure en poudre, placée dans une nacelle de porcelaine [4] est attaquée par un courant de vapeur d'eau diluée dans l'azote. L'azote est purifié au préalable par passage sur du cuivre porté à 800°; son débit est réglé par un robinet à pointeau [1] et la pression de circulation est mesurée par un manomètre à liquide branché latéralement sur la canalisation principale [2].

Le mélange azote-vapeur d'eau est fait à l'entrée du four à carbure [F_1] où il passe dans un surchauffeur, constitué par des tubes de silice concentriques dans lesquels les gaz subissent un écoulement laminaire [3]. Le four est lui-même muni d'un homogénéiseur de température constitué par un manchon de cuivre; le chauffage est contrôlé par un thermocouple chromel-alumel placé dans l'enceinte du four et dont la soudure chaude se trouve au voisinage de la prise d'essai de carbure métallique.

Les gaz et les vapeurs passent ensuite successivement dans deux condenseurs :

a) Un Erlenmeyer d'un litre [6], directement relié au four par un tube de silice refroidi par un serpentin et surmonté d'un long réfrigérant [7].

b) Un second condenseur, placé dans un vase Dewar et que l'on peut maintenir à la température voulue [8].

Dans mes expériences, cette température n'a jamais été inférieure

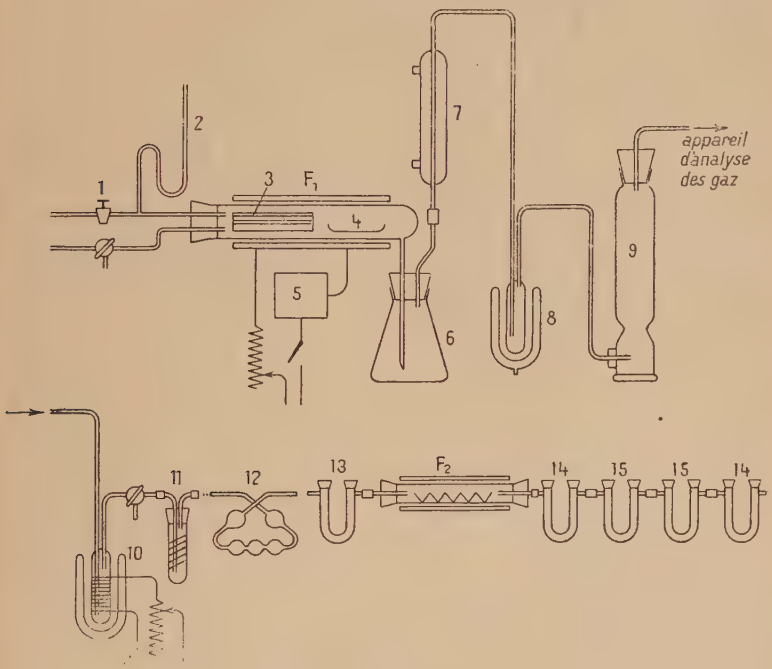


Fig. 2.

à la température ambiante; j'évite ainsi la condensation de produits organiques qui doivent être gazeux dans les conditions habituelles.

Mais, étant donné l'inertie de l'échange thermique entre gaz et condenseurs, j'ai provoqué une condensation momentanée à une température plus basse, — 15° C environ, pour être assuré du dépôt intégral des solides et des liquides; on obtient facilement cette température avec un mélange réfrigérant (nitrate d'ammonium et glace fondante à parties égales). J'ai ensuite ramené le condenseur [8] à la température ambiante, de façon qu'aucun gaz ne soit plus condensé.

Les gaz sont enfin séchés sur deux colonnes à chlorure de calcium [9] munies d'un tube témoin avant de passer dans l'appareil d'analyse de gaz proprement dit.

2° Analyse des gaz dégagés. — α) *Liquéfaction et distillation fractionnée.* — Les gaz passent dans un liquéfacteur [10] muni de robinets qui plonge dans un vase Dewar ; ce vase contient de l'alcool ordinaire refroidi soit par l'azote liquide soit par la neige carbonique.

Les gaz liquéfiés sont soumis à une distillation fractionnée par réchauffage progressif du mélange réfrigérant ; il n'est pas nécessaire d'utiliser une colonne de fractionnement car le volume de gaz est de l'ordre de 100 cm^3.

Le réchauffage peut se faire en plongeant le piège à air liquide dans une succession de bains thermostatiques ou mieux en utilisant une résistance électrique directement bobinée sur le piège ; la température est contrôlée par un couple BTE-CTE.

β) *Absorption et combustion des gaz.* — Les gaz distillés sont entraînés par le courant d'azote dans des colonnes d'absorption [11] où l'on augmente la durée du contact entre absorbant et gaz par diffusion des gaz dans des plaques de verre fritté et par un long cheminement le long de spirales de verre ; l'absorbant utilisé, le réactif de Lebeau fixe les acétyléniques.

Les gaz, après séchage dans un tube en U sur chlorure de calcium, passent dans une série d'absorbeurs Liebig à cinq boules [12] où l'acide sulfurique à 66° B fixe les éthyléniques ; un dernier absorbeur contenant acide sulfurique, anhydride vanadique et mercure permet de fixer intégralement l'éthylène.

Un absorbeur Liebig (non représenté sur la figure faute de place) contenant du chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, fixe l'oxyde de carbone ; il est suivi d'un tube en U contenant de la potasse en pastilles qui arrête le gaz carbonique [13].

Les gaz résiduels sont brûlés à 800° C dans le four [F_2] sur de l'oxyde de cuivre stabilisé par l'oxyde ferrique ; l'eau formée est absorbée par le tube à chlorure de calcium [14] et le gaz carbonique est fixé par une série de tubes à potasse [15].

Etude des attaques comprises entre 20° C et 100° C. — L'appareillage décrit précédemment ne permet pas d'étudier les réactions entre vapeur d'eau et carbures métalliques à des températures inférieures à 100° C.

J'ai été conduit à faire passer l'azote dans un saturateur où il se charge de vapeur d'eau et dans un surchauffeur ; le mélange azote-vapeur d'eau est envoyé dans le four où se trouve la prise d'essai de carbure métallique.

b) Appareils pour l'étude des produits de condensation (fig. 3). — α) L'attaque du carbure métallique par la vapeur se fait dans un appareil vertical spécialement aménagé, entièrement en Pyrex, et qui ne comporte que des rodages coniques et sphériques.

A la partie supérieure se trouve un réservoir [1] d'où l'eau tombe goutte à goutte ; ce réservoir est relié à une tubulure latérale qui permet d'introduire le liquide même si l'appareil est en surpression. Les gouttes se vaporisent dans un bouilleur rempli de coton de verre [2] et la vapeur est entraînée vers le bas par un courant de gaz inerte ; pour éviter les pertes de vapeur, le circuit d'arrivée du gaz est muni d'un réfrigérant. Le carbure en poudre est placé dans une colonne à plateaux [3] formée d'anneaux de verre superposés et séparés par des plaques de porcelaine perforées [7] ; ce dispositif a l'avantage d'augmenter la surface de contact carbure métallique-vapeur d'eau, de réduire les tensions internes et d'éviter l'obstruction.

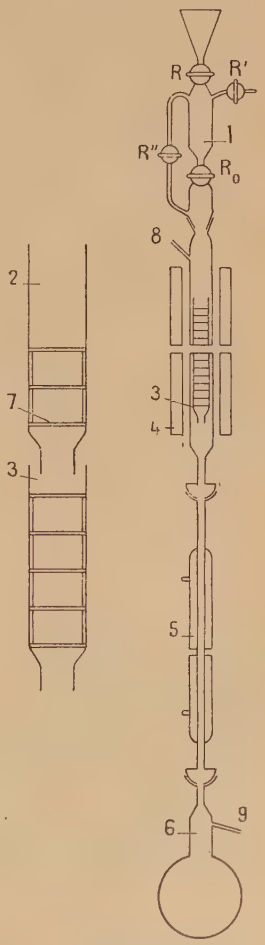


Fig. 3.

Le carbure et le bouilleur sont chauffés dans un four électrique vertical [4], commandé par un régulateur.

Les solides et les liquides sont recueillis dans un ballon [6] après passage dans un réfrigérant [5].

Je n'indique pas de méthode pour rechercher systématiquement la nature des produits de condensation car le problème qui se pose ici est trop général, j'indiquerai dans chaque cas le procédé employé. Ces produits sont dosés selon la méthode classique par combustion dans l'oxygène à 800° C.

β) *Description d'une opération.* — La masse de carbure métallique en poudre, par exemple 100 g. de carbure de calcium, est chargée sur les différents plateaux de la colonne [3] et introduite dans le four ; le bouilleur [2] est ensuite posé au sommet de la colonne.

L'appareil est ensuite purgé d'air par un courant d'azote qui arrive par la tubulure latérale [8] et qui ressort par la tubulure [9]. Le réservoir est rempli d'eau (200 cm^3 environ) après la fermeture des robinets R_0 et R'' et l'ouverture des robinets R et R'. Le four étant à la température désirée, le robinet R' est fermé et le robinet R_0 entr'ouvert de manière à assurer un écoulement de l'eau lent mais continu.

L'eau et les produits de condensation entraînés sont recueillis dans le bas de l'appareil dans le ballon [6].

L'attaque complète demande environ six heures ; il importe de surveiller pendant cette période l'écoulement de l'eau à la sortie du réservoir.

CHAPITRE III

ATTAQUE PAR LA VAPEUR D'EAU ET RÉSULTATS OBTENUS

Je rappelle que la réaction entre carbures métalliques et vapeur d'eau a été étudiée généralement entre 20° et 600° et que la durée de cette attaque est de l'ordre d'une demi-heure ; elle se fait sur des carbures en poudre.

Il se forme des produits de décomposition gazeux, solides et liquides ; les gaz sont constitués par un mélange d'hydrocarbures saturés et non saturés et les produits condensés par des carbures non saturés.

Je vais maintenant indiquer la nature et le pourcentage de ces différents composés en étudiant séparément chaque carbure métallique.

I. — Carbure de calcium (31)

A) Analyse des gaz. — L'attaque par la vapeur d'eau a été étudiée dans un domaine de température étendu, de 20° C à 650° C ; il se dégage des hydrocarbures acétyléniques, éthyléniques et saturés ; l'analyse montre que le pourcentage des carbures non saturés gazeux décroît quand la température augmente et passe par un minimum vers 600° C. Au rouge vif, il apparaît des traces de gaz carbonique qui viennent de l'hydrolyse des hydrocarbures ; je les ai comptés avec les carbures saturés (tableau III).

Tableau III

Températures en °C.	20	150	250	350	400	500	550	600
o/o acétyléniques. .	14,1	14,1	13	10,1	7,8	6,1	6,2	6,8
o/o éthyléniques . .	4,5	4,5	4,1	3,2	2,5	1,8	2	2,2
o/o saturés. . . .	29,8	29,8	29,8	29,8	29,4	29		

Les gaz dégagés par action de la vapeur d'eau à 200° sont ensuite analysés par condensation et distillation fractionnée ; les carbures non saturés sont comptés en C_2, C_3, C_4, chaque fraction groupant ainsi les carbures acétyléniques et les carbures éthyléniques ayant le même nombre d'atomes de carbone.

A 200° C il y a 24,6 o/o de méthane, 3,8 o/o d'éthane, 1,4 o/o de propane, 2,5 o/o d'éthylène + acétylène, 9,4 o/o de propylène + propyne + allylène + cyclopropane, 6,1 o/o de butylènes + butynes + butadiène + butadiyne et 52 o/o de produits de condensation + résidu.

Remarque. — On pourrait penser qu'au rouge l'azote se combinerait au carbure de calcium et libérerait de l'ammoniac sous l'action de la vapeur d'eau ; il y aurait donc une certaine alcalinité dans les eaux de condensation. Des essais très sensibles avec la phénolphtaléine ont montré qu'il n'en était rien.

B) Analyse des produits de condensation. — On entend d'ordinaire par produits de condensation des substances qui à la température ordinaire sont solides ou liquides. J'ai constaté que les produits de condensation obtenus dans l'attaque du carbure de calcium à 200° C sont presque uniquement des solides et qu'ils ont une faible tension de vapeur.

Ces produits de condensation se retrouvent *in situ* dans la chaux sous forme de solides bruns et très poreux qui lui sont intimement mélangés.

Ces solides sont infusibles et peu solubles ; pratiquement insolubles dans l'eau et l'alcool, ils se dissolvent mal dans les carbures aromatiques (environ 4 o/o solubles dans le xylène). La difficulté qu'il y a à les faire passer en solution et leur infusibilité permettent de penser qu'il s'agit là de composés très condensés ; aussi j'ai cherché à les analyser en les soumettant à des traitements énergiques, l'*action de la chaleur*, d'une part, et l'*action des acides forts* d'autre part.

a) *Action de la chaleur et carbonisation.* — Le mélange chaux-solides organiques introduit dans une nacelle en fer grillagée, est carbonisé à 800° C sous azote.

La masse noircit rapidement par formation de carbone de décomposition et émet d'abondantes vapeurs jaunes ; ces vapeurs passent successivement dans un condenseur à la température ordinaire et dans un piège à air liquide. On recueille dans le condenseur une masse pâteuse foncée, un liquide aqueux et un peu d'huile.

La distillation des liquides a permis d'isoler deux fractions bouillant respectivement à 40° et 85° ; ce sont des huiles à odeur piquante qui se polymérisent peu à peu. Il s'agit probablement d'acétyléniques en C_5 et C_6, car ils précipitent à l'iodomercurate de potassium.

La condensation dans l'air liquide a mis en évidence des solides jaunes qui ne fondent qu'à — 40 ... — 30° C ; les liquides correspondants précipitent à l'iodomercurate de potassium et il s'agit probablement d'acétyléniques en C_7 et au delà.

La phase aqueuse provient de la déshydratation de la chaux ; elle contient du formaldéhyde identifié par son odeur, la réduction du nitrate d'argent et le traitement par le mélange méthanol et acide sulfurique.

J'ai séparé les produits de condensation de la chaux en dissolvant la chaux dans l'eau acidulée et j'ai établi la courbe de distillation de

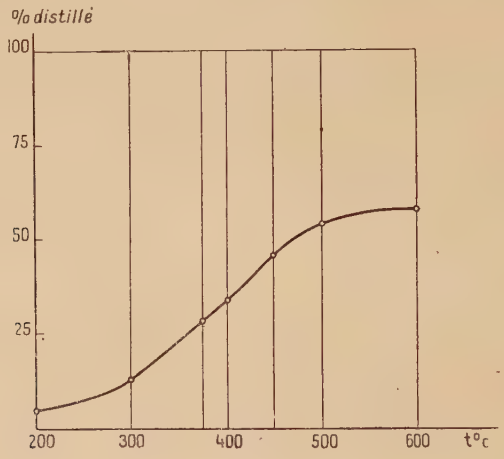


Fig. 4.

ces produits de condensation en fonction de la température en mesurant les variations de poids d'un échantillon soumis à des températures croissantes (fig. 4).

On voit que l'opération est très incomplète ; j'ai soumis les produits distillés à une seconde carbonisation pour essayer d'obtenir des termes légers et facilement identifiables mais les produits distillés sont encore hautement condensés.

b) *Action des acides forts.* — J'ai pensé que sous l'action des acides il y aurait rupture des liaisons qui participent à ce caractère hautement condensé des solides étudiés ; mon choix s'est porté sur l'acide chlorhydrique type même de l'acide fort.

Les solides organiques sont séparés de la chaux par traitement à l'acide chlorhydrique dilué, au bain-marie ; il faut employer un léger excès d'acide pour dissoudre la chaux, mais l'analyse pyrognostique sur fil de platine montre que l'ion calcium n'a pas complètement dis-

paru. Une courte ébullition permet de rassembler les produits de condensation avant la filtration : cette dernière s'avère encore longue.

L'acide chlorhydrique concentré fait passer la plus grande partie des solides organiques en solution ; un entraînement à l'éther permet de séparer la chaux résiduelle,

La solution éthérée laisse déposer par évaporation un précipité gris, non cristallisé et visqueux ; ce précipité a une odeur piquante et ne sèche à l'air qu'au bout de plusieurs jours, même s'il est à l'étuve.

Il est insoluble dans l'eau et l'alcool et il est soluble dans le benzène et le chloroforme.

L'iodomercurate de potassium m'a permis d'y déceler le groupe acétylénique ; il s'agit là vraisemblablement d'un mélange de carbures. Il ne nous est pas possible de connaître la structure des produits solides obtenus dans l'attaque du carbure de calcium par la vapeur d'eau, car ces produits sont particulièrement condensés, mais on voit que ces solides sont susceptibles de conduire à des substances polymérisables qui sont faciles à obtenir et qui de ce fait peuvent présenter un grand intérêt.

II. — Carbures de terres rares

A) *Carbure de lanthane* (32).

Le carbure de lanthane s'attaque à la vapeur d'eau en libérant des carbures acétyléniques, éthyléniques et saturés ; d'autre part, il se forme dans la zone de réaction un pourcentage important de polymères solides, bruns et poreux, qui restent mélangés à l'oxyde (tableau IV).

Tableau IV

Températures en °C .	20	150	200	300	400	500	600
o/o acétyléniques. .	13,7	13,7	13,2	12,6	10,4	9,6	9,6
o/o éthyléniques . .	4,7	4,7	4,5	4,3	3,6	3,3	3,8
o/o saturés. . . .	31,6	31,6	31,6	31,6	31,6	31,6	

Les gaz dégagés dans l'attaque à 200° C sont analysés par condensation et distillation fractionnée.

A 200° C, il se forme 23 o/o de méthane, 7 o/o d'éthane, 1,6 o/o de propane, 5 o/o d'éthylène + acétylène, 8,8 o/o de propylène + propyne + allylène + cyclopropane, 4,1 o/o de butylènes + butynes + butadiène + butadiyne et 50 o/o de produits de condensation + résidu.

B) *Carbure de cérium* (33).

On peut penser *a priori* que le carbure de cérium a des propriétés voisines de celles du carbure de lanthane ; effectivement, il s'attaque comme lui à la vapeur d'eau. Il se forme des carbures saturés et non saturés gazeux et des polymères solides dispersés dans l'oxyde de cérium (tableau V).

Tableau V

Températures en °C.	20	150	200	300	350	400	450	500	600
o/o acétyléniques	18,2	18,2	17,8	15,3	12,9	13	12,2	11,4	12,6
o/o éthyléniques	7,3	7,5	7,2	6,1	5,1	5,2	4,9	4,5	5
o/o saturés	37	37	37	37	37	37	37	37	37

L'analyse des gaz par condensation et distillation fractionnée permet de classer saturés et non saturés en fractions en C_1, C_2, C_3, C_4.

A 200° C, il se forme 24 o/o de méthane, 6 o/o d'éthane, 6 o/o de propane, 15 o/o d'éthylène + acétylène, 6,5 o/o de propylène + propyne + allylène + cyclopropane, 3,5 o/o de butylènes + butynes + butadiène + butadiyne et 37 o/o de produits condensés + résidu.

Les carbures gazeux obtenus à partir de carbure de cérium ont des chaînes moins longues que ceux obtenus à partir de carbure de lanthane et la proportion de polymères formés est plus faible avec le carbure de cérium qu'avec le carbure de lanthane.

C) *Produits de condensation obtenus à partir de carbures de terres rares.*

L'attaque par la vapeur d'eau provoque la formation de polymères dans la couche d'oxydes de terres rares. Il est facile d'étudier ces produits fixes dans le cas du carbure de cérium car le bioxyde de cérium formé résiste aux acides concentrés et l'acide chlorhydrique permet de faire passer en solution les produits de dégradation de ces polymères ; j'ai remarqué qu'ils présentent les mêmes caractères que les produits de dégradation des polymères obtenus à partir de carbure de calcium.

J'ai cherché à déterminer la courbe de distillation des polymères sans les séparer du mélange légèrement hydraté oxydes de terres rares-carbone. A cet effet, j'ai déterminé successivement la courbe de distillation de l'ensemble, puis celle du carbone et celle de l'oxyde

après traitement à la vapeur. Connaissant la composition du carbure métallique dont je suis parti, je peux calculer les poids de carbone, de polymères d'oxyde et d'oxyde hydraté et j'en déduis finalement les courbes de distillation des polymères, la courbe supérieure étant rapportée au carbure de cérium et la courbe inférieure au carbure de lanthane (fig. 5).

Les courbes de distillation des polymères diffèrent l'une et l'autre de celle des polymères du carbure de calcium.

Essai d'interprétation des résultats. — L'étude des vitesses de décomposition par l'eau froide m'a montré que le carbure de calcium

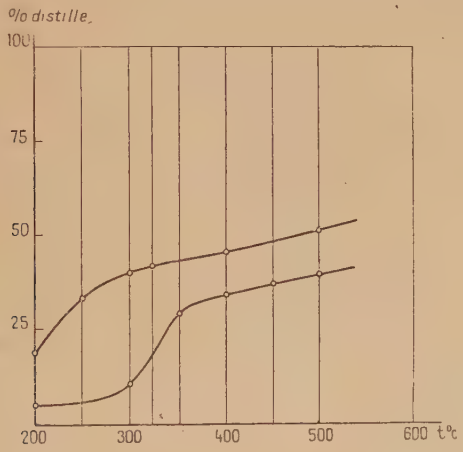


Fig. 5.

se décompose plus vite que les carbures de terres rares (voir vitesses de décomposition, p. 38 et 40).

La vitesse d'attaque des carbures métalliques limite la vitesse de formation des monomères. Ceux-ci se polarisent spontanément et se soudent entre eux pour former des chaînes ; la vitesse de croissance de ces chaînes dépend de la température et de l'action catalytique de l'oxyde formé. Quand la vitesse d'attaque du carbure métallique diminue, il se forme moins de chaînes dans le même temps ; leur possibilité de rencontre s'en trouve réduite d'autant et, par suite, les chaînes sont plus longues. Autrement dit, le degré de polymérisation augmente quand la vitesse de réaction diminue.

Ceci n'est vrai que si la formation des polymères n'entrave pas la progression de la vapeur d'eau à travers la couche d'oxydes ; le raisonnement précédent n'est donc valable que dans la mesure où les polymères n'exercent pas *un effet d'écran*.

On peut donc prévoir que les polymères seront moins condensés à partir de carbure de calcium qu'à partir de carbures de terres rares. C'est ce que l'on observe puisque les polymères obtenus à partir de carbure de calcium sont ceux qui distillent le plus facilement à 600° C.

Rappelons aussi que le bioxyde de cérium se comporte comme un catalyseur d'oxydation ; il a donc tendance à couper les chaînes carbonées. On constate effectivement que, bien que les carbures de terres rares aient des vitesses de décomposition comparables, les polymères obtenus sont moins condensés à partir de carbure de cérium qu'à partir de carbure de lanthane. De plus, on voit que la distillation des polymères sur carbure de cérium commence d'une façon notable à 200° C.

III. — Carbure de fer

Je rappelle que j'utilise un fil de fer carburé d'environ 1 mm. de diamètre ; étant donné ces dimensions relativement importantes, la vitesse d'attaque du carbure de fer est assez faible et la décomposition complète nécessite environ une heure.

L'analyse a indiqué que dans ce fil carburé il y a 9,92 o/o de carbone auxquels sont rapportés les résultats qui suivent.

Les gaz dégagés sont constitués par des carbures éthyléniques et des carbures saturés ; comme dans l'attaque à froid par les acides, on observe la formation de carbures liquides. Nous avons remarqué que dans des attaques à 200° C comme à 400° C il se forme 25 o/o de méthane, 5 o/o d'éthane, 1 o/o de propane, 1,4 o/o d'éthylène, 8,4 o/o de propylène, 4,2 o/o de butylènes, 20 o/o de produits condensés et 36 o/o de carbone.

L'application de la règle des phases montre que pour que l'équilibre soit invariant je dois avoir quatre phases distinctes :

Une phase solide et une phase gazeuse sont formées par les constituants initiaux, le carbure de fer et la vapeur d'eau.

Dans la phase gazeuse sont compris les hydrocarbures dégagés avant toute réaction secondaire.

Une autre phase solide est constituée par l'oxyde salin formé au cours de l'attaque.

On voit qu'il subsiste une quatrième phase qui doit correspondre au carbone de décomposition.

IV. — Carbure de manganèse

Par attaque du carbure de manganèse par la vapeur d'eau à 200° C, il apparaît dans la phase gazeuse des carbures saturés et des carbures éthyléniques qui se répartissent dans les proportions suivantes :

58,5 o/o de méthane, 10 o/o d'éthane, 1,3 o/o de propane, 7,2 o/o d'éthylène, 9,7 o/o de propylène et 12 o/o de butylène.

De plus, la vapeur d'eau entraîne des produits liquides.

Un essai conduit à 400° C montre que la température n'influe pas sur l'équilibre, comme on l'a déjà observé avec le carbure de fer.

On remarque combien sont importants les pourcentages de méthane et de butylène. Delépine (1) a signalé depuis longtemps que le carbure de manganèse est une source de méthane et la proportion de butylène confirme les résultats de Schenck (4) ; en effet, cet auteur, en étudiant la décomposition par les acides des aciers purs et des aciers au manganèse, a montré que la présence de carbure de manganèse augmente la proportion de carbures éthyléniques à longue chaîne.

V. — Carbure d'aluminium

L'action de la vapeur d'eau sur le carbure d'aluminium est lente et il est difficile d'obtenir une réaction complète.

Nos essais se sont limités à une attaque à la vapeur à 200° C ; j'ai observé que tout le carbone combiné à l'aluminium passait à la phase gazeuse dont la composition est de :

77 o/o de méthane, 12,9 o/o d'éthane, 2,4 o/o d'éthylène, 5,2 o/o de propylène et 2,4 o/o de butylènes.

Ce résultat est à rapprocher d'une étude faite par Ogura (34) sur la décomposition du méthane par la vapeur d'eau à 500° C ; il obtenait des traces de carbures non saturés et environ 1 o/o de gaz carbonique.

Je signale enfin que la polymérisation thermique du méthane a été étudiée par Hirota (34) vers 1 200° C, qui a obtenu 18 o/o de polymères aromatiques.

VI. — Influence des catalyseurs de craquage

L'analyse des solides organiques formés au cours de l'attaque du carbure de calcium par la vapeur d'eau a montré qu'il s'agissait de produits très condensés.

Ces produits résistant bien à l'action de la chaleur, j'ai pensé qu'il serait utile de les soumettre à l'action craquante de promoteurs usuels comme la ponce et l'alumine et j'ai étudié à titre de comparaison l'action de la silice et du carbone divisé.

A cet effet, j'ai mélangé intimement la poudre de carbure de calcium et le corps étranger ; l'addition d'une quantité suffisante d'agent de craquage, en moyenne 5 g. par gramme de carbure, permet d'obtenir un effet indépendant de la quantité de produit ajoutée.

Ces corps poreux n'absorbent pas en principe les carbures gazeux dégagés par le carbure métallique du fait de la présence d'un gros excès de vapeur d'eau.

1° Conditions d'attaque. — L'attaque du carbure de calcium par la vapeur d'eau est beaucoup plus rapide en présence des catalyseurs ; ceci s'explique car ces corps absorbent facilement la vapeur d'eau.

2° Analyse des gaz dégagés (fig. 6).

α) Le taux de carbures saturés gazeux est le même qu'en l'absence de catalyseurs.

β) Par contre, le pourcentage d'hydrocarbures non saturés gazeux

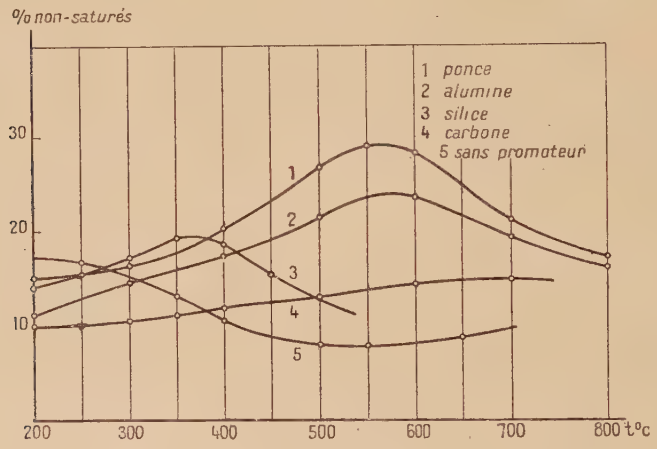


Fig. 6.

varie de façon importante en fonction de la température d'une part et de la nature du catalyseur d'autre part.

A température peu élevée, 200°, le taux de non saturés gazeux est plus faible qu'en l'absence de catalyseur ; une partie des gaz a été absorbée par le catalyseur ou bien elle s'est transformée en produits condensés.

Le taux de non saturés gazeux augmente avec la température et c'est un effet du craquage. Il passe par un maximum en présence de silice, d'alumine et de ponce, mais ce maximum est très étendu ; ceci est normal car les effets catalytiques des oxydes métalliques s'exercent en général dans un large domaine de température.

La ponce se montre l'agent de craquage le plus actif, ce qui a déjà été signalé par d'autres auteurs dans d'autres cas.

γ) L'analyse des gaz par condensation et distillation fractionnée

montre que dans une même famille les proportions relatives des différentes fractions ne sont par modifiées.

En résumé, on voit que l'on peut faire varier de façon importante la composition des gaz dégagés dans l'attaque du carbure de calcium par la vapeur d'eau en ajoutant au carbure en poudre des agents de craquage, dont le plus indiqué est la ponce.

CHAPITRE IV

ATTAQUE DES CARBURES MÉTALLIQUES PAR LES VAPEURS ORGANIQUES

1° Conditions d'attaque. — Je n'ai envisagé l'attaque des carbures métalliques par les vapeurs organiques qu'à la pression atmosphérique et à des températures comprises entre 100° et 600° C.

L'analyse des gaz dégagés dans cette attaque présente une difficulté car la tension de vapeur des réactifs organiques est relativement importante à la température ordinaire et introduit ainsi une quantité de gaz appréciable qui se mélange aux gaz dégagés par les carbures métalliques.

J'ai choisi des agents d'attaque organiques dont les vapeurs s'absorbent entièrement par l'acide sulfurique, ce qui permet de faire l'analyse des carbures saturés gazeux qui pourraient se dégager dans ces attaques.

2° Possibilités de réactions entre carbures métalliques et vapeurs organiques. — a) *Choix des réactifs organiques.* — J'ai constaté que le carbure de calcium réagit à froid sur les alcools, les aldéhydes, l'acétone, les acides organiques et les phénols, d'une façon générale sur les composés organiques susceptibles de porter des groupes oxhydriles ou carboxyles et qu'il se dégage de l'acétylène.

Par contre, j'ai observé que le carbure de calcium reste passif à froid dans les carbures aromatiques et le chloroforme.

Le carbure de calcium s'attaque par les vapeurs d'alcools et d'aldéhydes en donnant une abondante formation de solides organiques.

Il s'attaque aussi par les vapeurs d'acides formique et acétique, mais il se forme peu de produits de condensation.

Enfin, il reste passif dans les vapeurs de carbures aromatiques et dans la vapeur de chloroforme.

b) *Choix des carbures métalliques.* — Le carbure de calcium s'est montré le carbure métallique le plus réactif ; ceci est à rapprocher du

fait que c'est également le carbure métallique le plus apte à se carburer (voir préparations chapitre I).

J'ai constaté que les carbures de terres rares s'attaquent par l'acide formique et le carbure de fer par l'acide acétique.

3) Attaque du carbure de calcium par la vapeur d'eau et la vapeur d'alcool méthylique. — J'ai envoyé simultanément sur le carbure de calcium de la vapeur d'eau et des vapeurs d'alcool méthylique. Les essais ont été faits à 200° C, pendant vingt minutes, le débit de vapeur étant maintenu constant.

J'ai représenté par une courbe les variations du pourcentage de

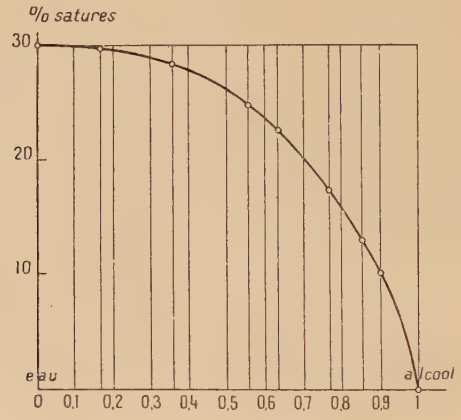


Fig. 7.

carbures saturés gazeux rapporté à la masse de carbone combiné initial en fonction de la richesse des vapeurs en alcool méthylique (fig. 7).

4° Etude des produits fixes. — J'ai étudié plus spécialement la formation de produits fixes par attaque du carbure de calcium par les vapeurs de méthanol, d'éthanol et d'acétaldéhyde ; les réactions se font assez lentement et durent dix heures environ.

Il se forme sur la chaux des produits solides bruns et très poreux, dont l'aspect extérieur les rapproche beaucoup de ceux obtenus par attaque à la vapeur d'eau. Ces solides sont infusibles et très peu solubles ; ils ont été séparés de la chaux par dissolution de la chaux dans l'eau acidulée.

J'ai déterminé leurs courbes de distillation en fonction de la température dans les mêmes conditions que dans l'étude de l'attaque par la vapeur d'eau (fig. 8).

5° Étude comparée des réactions. — On peut expliquer la formation des produits de condensation lors de l'attaque du carbure de calcium par la vapeur d'eau ou les vapeurs organiques par une suite de réactions dont la première est toujours la formation d'acétylène. La molécule d'alcool ou celle d'aldéhyde sous sa forme énolique attaque le carbure de calcium selon les équations :

$$2ROH + C_2Ca \rightarrow (RO)_2Ca + C_2H_2$$
$$R - CH_2 - CHO \rightarrow R - CH = CHOH$$
$$2RCH = CHOH + C_2Ca \rightarrow (R - CH = CHO)_2Ca + C_2H_2.$$

Les molécules d'acétylène libérées sont susceptibles de se combiner ; il y a ouverture de la triple liaison avec formation d'une ou de

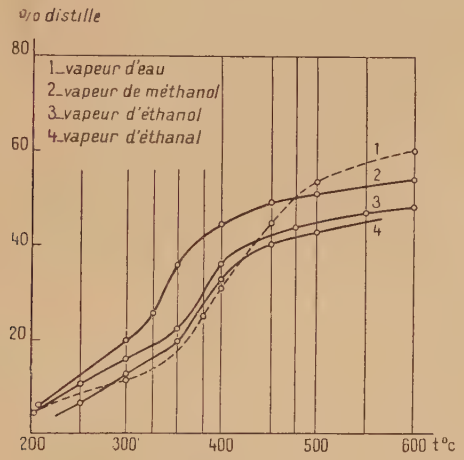


Fig. 8.

deux valences qui se saturent réciproquement avec les valences mises en jeu par les molécules voisines.

Les courbes de distillation des produits de condensation sont assez différentes ; on peut expliquer le phénomène à partir des vitesses de réaction comme précédemment et avec les mêmes réserves (voir produits de condensation obtenus à partir de carbures de terres rares).

On sait qu'à froid l'attaque du carbure de calcium est moins vive avec le méthanol qu'avec l'eau et avec l'éthanol qu'avec le méthanol. Comme le degré de polymérisation augmente quand la vitesse de réaction diminue, on doit s'attendre à ce que les alcools et les aldéhydes engendrent des polymères plus condensés ; c'est ce que l'on constate. Les polymères issus du méthanol sont moins condensés que ceux de l'éthanol ; ceux que donne ce dernier sont très voisins de ceux produits par l'acétaldéhyde. Il faut aussi noter que les polymères

obtenus avec les vapeurs d'alcool commencent à distiller à des températures notablement plus basses que les polymères obtenus avec la vapeur d'eau.

Je n'ai fait qu'effleurer la question et je me propose d'étudier ces réactions dans des conditions différentes, en particulier en faisant des essais sous pression.

Signalons à ce sujet que Corson (35) a fait réagir à l'autoclave des vapeurs d'alcools et d'halogénures avec du carbure de calcium. Il a obtenu par une réaction de double décomposition des hydrocarbures acétyléniques symétriques :

$$2ROH + CaC_2 \rightarrow Ca(OH)_2 + R-C\equiv C-R$$
$$2RCl + CaC_2 \rightarrow CaCl_2 + R-C\equiv C-R.$$

CHAPITRE V

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

J'ai étudié l'action de la vapeur d'eau et de certaines vapeurs organiques sur les carbures de Ca, La, Ce, Fe, Mn, Al ; il convient d'interpréter les résultats obtenus pour en tirer si possible des renseignements généraux.

Tableau VI

Carbure de calcium		Carbure de lanthane		Carbure de cérium	
Saturés 62 o/o.	C_1 51 C_2 8 C_3 2,9	Saturés 64 o/o.	C_1 46,5 C_2 14,1 C_3 3,2	Saturés 60 o/o.	C_1 39 C_2 9,7 C_3 9,7
Non saturés 37,7 o/o.	C_2 5,3 C_3 19,6 C_4 12,8	Non saturés 36,3 o/o.	C_2 10,1 C_3 17,7 C_4 8.1	Non saturés 40 o/o.	C_2 23,2 C_3 10,5 C_4 5,6
Carbure de fer		**Carbure de manganèse**		**Carbure d'aluminium**	
Saturés 68,5 o/o.	C_1 58 C_2 11,4 C_3 2.3	Saturés 71 o/o.	C_1 58,5 C_2 10 C_3 1,3	Saturés 90 o/o.	C_1 77 C_2 12,9
Éthyléniques 31,8 o/o	C_2 3,2 C_3 19,1 C_4 9,5	Éthyléniques 29 o/o.	C_2 7,2 C_3 9,7 C_4 12	Éthyléniques 10 o/o	C_2 2,4 C_3 5,2 C_4 2,4

Un carbure métallique s'attaque par la vapeur d'eau comme par l'eau liquide en s'enrobant d'une couche d'oxyde. La vapeur d'eau diffuse dans cette couche d'oxyde et réagit sur le noyau de carbure au fur et à mesure qu'elle arrive au contact ; les hydrocarbures formés diffusent à leur tour dans la couche d'oxyde avant de se dégager.

J'ai donc analysé ces hydrocarbures et je rappelle les résultats obtenus en les présentant sous une forme un peu différente.

Le tableau VI donne la composition des gaz dégagés dans l'attaque des carbures métalliques par la vapeur d'eau à 200° C, compte non tenu de l'hydrogène et de l'azote ; cette composition est en pourcentage du carbone combiné dans la phase gazeuse.

Le rapport $P = \frac{\text{non saturés}}{\text{saturés}}$ dans les gaz dégagés par les carbures métalliques à différentes températures d'attaque est représenté fig. 9.

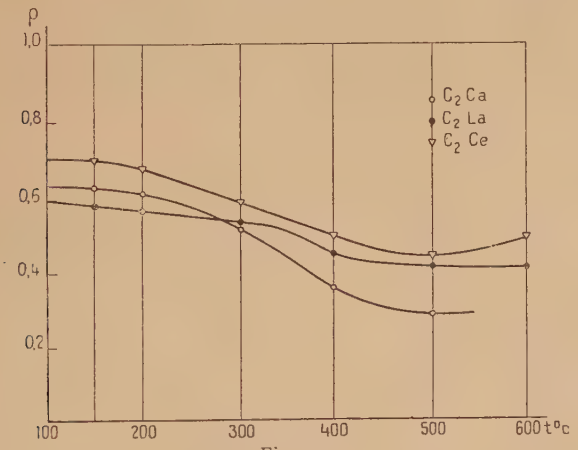


Fig. 9.

Le tableau VII donne le taux de produits solides et liquides engendrés par les carbures métalliques au cours de ces attaques.

TABLEAU VII

Températures en °C .	150	200	300	400	500
θC_2Ca	51	52	55	60	63
θC_2La	50	51	51	54	55
θC_2Ce.	37,5	38	41,6	44,8	47

Bien que, comme on le voit, les produits de réaction puissent être de natures très différentes, on peut admettre que la réaction primaire de décomposition d'un carbure métallique se représente par l'équation :

$$MaCb + pH_2O \rightarrow MaOp + bC + 2pH.$$

Cette équation indique qu'au cours de l'attaque il y a oxydation du métal et formation simultanée de carbone et d'hydrogène naissants ; carbone et hydrogène réagissent à leur tour et donnent lieu à une synthèse d'hydrocarbures plus ou moins complexe. Il y a là un ensemble de phénomènes régis par différents facteurs que je vais essayer d'exposer.

On peut distinguer les facteurs qui interviennent dans *la marche de la décomposition* des carbures métalliques comme la structure de ces carbures, les volumes équivalents des carbures et des oxydes qu'ils forment, les rayons d'ion des métaux correspondants et les facteurs qui influent sur la *nature des produits de réaction* comme la durée de réaction, la quantité d'hydrogène libérée par l'attaque, l'hydrogénation par la vapeur d'eau et l'action catalytique des oxydes formés.

A) Facteurs influant sur la marche de la décomposition

1) *Structures des carbures métalliques.* — Il est logique de penser que l'aptitude d'un carbure métallique à se décomposer dépend

Tableau VIII

Carbure métallique	Système cristallin
Carbures alcalins. Carbure de calcium. Carbures de terres cériques, de thorium et d'uranium.	Quadratique à faces centrées.
Carbure de glucinium. Carbures de terres yttriques.	Hexagonal.
Carbure d'aluminium.	Rhomboédrique.
Carbures de fer et de manganèse.	Orthorhombique.
Carbures de silicium, de niobium, de tantale, de titane et de zirconium.	Cubique à faces centrées.

TABLEAU IX (36)

Carbure	Système	a_A°	c_A°
CaC_2	Quadratique	5,4	6,4
LaC_2	»	5,5	6,5
CeC_2	»	5,5	6,5
PrC_2	»	5,4	6,4
NdC_2	»	5,4	6,4
SmC_2	»	5,3	6,3
YC_2	Hexagonal	3,8	6,6

de sa structure cristalline ; c'est ainsi que le carbure de titane, qui cristallise dans le système cubique à faces centrées (structure du type compact) ne se décompose que très difficilement sous l'action des agents d'attaque.

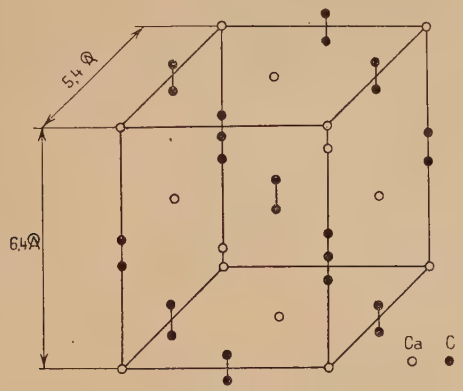


Fig. 10.

Toutefois, l'expérience montre qu'il n'y a pas de règle qui relie les structures d'un carbure, du métal et de l'oxyde correspondant, comme en témoignent ces quelques exemples (tableau VIII) :

a) la maille du système quadratique à faces centrées (fig. 10) a été très étudiée. Les atomes métalliques y occupent les sommets et les centres des faces ; les atomes de carbone, liés deux à deux de façon rigide comme des haltères, occupent les milieux des arêtes.

C'est le type même des carbures dits acétyléniques, qui décomposent l'eau à froid en dégageant de l'acétylène qui se forme directement sur les haltères de carbone ;

b) les carbures décomposables qui ne dégagent pas d'acétylène dégagent du méthane et sont considérés à ce titre comme des méthanures, bien qu'ils n'aient pas une structure type.

Les méthanures sont beaucoup moins réactifs que les carbures dits acétyléniques et ont une forte chaleur de formation, comme en témoigne l'exemple ci-dessous rapporté à un atome de carbone :

$$\frac{1}{2}\,CaC_2 : 54{,}2\ cal\ ; \qquad \frac{1}{2}\,ThC_2 : 99{,}3\ cal\ ; \qquad \frac{1}{3}\,AL_4C_3 : 178\ cal\ ;$$

c) les carbures de terres rares, de thorium et d'uranium occupent une position intermédiaire entre carbures de type acétylénique et méthanures. Le fait qu'ils donnent par attaque à l'eau des carbures non saturés et des carbures saturés est attribué à une augmentation de la valence du métal dans le cours de l'hydrolyse, la valence la plus faible correspondant aux carbures acétyléniques et la valence la plus forte aux carbures saturés ; les carbures éthyléniques se formeraient par réduction des carbures acétyléniques par l'hydrogène dégagé en excès.

2° *Application de la théorie des volumes équivalents.* — On peut présager de la réactivité de chaque carbure métallique sans considérer sa structure, en faisant appel à la notion de volume équivalent. Le volume équivalent d'un composé binaire est le quotient de la masse moléculaire par le produit de sa densité et du nombre de liaisons qu'il renferme.

Trombe et Foex (37) ont établi que, dans un équilibre entre gaz et solides, la réaction est d'autant plus rapide que le quotient Γ du volume équivalent du solide formé par le volume équivalent du solide initial est petit et inférieur à l'unité.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de Γ dans les réactions comparées de l'oxydation du métal et de l'hydrolyse du carbure.

Tableau X

Symbole	Γ (Métal → oxyde)	Γ (Carbure → oxyde)
Na	0,57	0,61
Ca	0,63	0,57
Ce	1,14 (CeO^2)	0,67 (CeO^2)
La	1,1	0,76
Th	1,34	0,90
Fe	2,15	1,36
Mn	2,27	2,49
Al	1,29	0,86
W	3,32	1,28
Sl	1,89	1,79

Γ est indépendant de la nature des agents d'oxydation et d'hydrolyse et ne dépend que du degré d'oxydation ; lorsqu'il ne se forme qu'un oxyde, cet oxyde est le même pour l'oxydation et l'hydrolyse.

En dehors des dérivés alcalins, particulièrement légers, on voit que l'hydrolyse de carbure est plus facile que l'oxydation du métal ; ceci s'explique par le fait que la densité du carbure est inférieure à celle du métal. On observe même avec l'aluminium que l'hydrolyse du carbure est facile alors que l'oxydation du métal est superficielle.

Les valeurs élevées de Γ dans le cas du fer et du manganèse peuvent surprendre puisqu'il y a attaque par les vapeurs mais elles ont été calculées sans tenir compte de la métastabilité de l'équilibre :

$$M_3C \rightleftarrows 3M + C$$

qui introduit du carbone amorphe dans la couche d'oxydes et par suite facilite la pénétration. De plus, il peut arriver que la pellicule d'oxydes qui se forme se décolle de la surface du carbure, facilitant ainsi en certains points la pénétration de la vapeur dans les couches internes.

Les valeurs de Γ attribuées aux carbures de tungstène et de silicium ne sont pas considérables ; c'est-à-dire que ces carbures ne doivent pas être considérés comme absolument inattaquables.

3° *Influence du rayon de l'ion métallique.* — J'ai rassemblé les valeurs des rayons r des ions métalliques correspondant aux principaux carbures décomposables (tableau XI).

Tableau XI

Carbure de	r	$\frac{1}{r}$	Système de cristallisation
Potassium	1,33	0,75	Quadratique à faces centrées.
Calcium	1	1	Quadratique à faces centrées.
Lanthane	1,2	0,83	Quadratique à faces centrées.
Cérium	1,2	0,83	Quadratique à faces centrées.
Thorium	1,1	0,91	Quadratique à faces centrées.
Uranium	1	1	Quadratique à faces centrées.
Aluminium	0,53	1,89	Hexagonal.
Fer	0,8	1,2	Orthorhombique.
Manganèse	0,9	1,1	Orthorhombique.
Tungstène	0,7	1,4	Hexagonal.
Titane	0,64	1,57	Cubique à faces centrées.

On voit naître les rapprochements suivants :

Les carbures facilement décomposables, alcalins (sauf le carbure de lithium), alcalino-terreux et de terres rares, correspondent à

$0.7 < \frac{I}{r} < 1$ et cristallisent presque tous dans le système quadratique à faces centrées.

Les autres carbures décomposables correspondent à $\frac{I}{r} > 1$ et cristallisent dans des systèmes différents ; c'est dire que les métaux dont les rayons ioniques sont les plus petits correspondent à des carbures plus stables.

B) Facteurs influant sur la nature des produits de réaction

L'attaque d'un carbure métallique par l'eau peut être schématisée par l'équation :

$$MaCb + pH_2O \rightarrow MaOp + bC + 2pH.$$

Sans faire de calcul sur la cinétique de la réaction, il est logique d'admettre qu'entre certaines limites et dans les mêmes conditions d'attaque la décomposition du carbure métallique est d'autant plus longue que le nombre de molécules d'eau qui viennent à son contact est plus réduit.

Or, dans des conditions identiques de température et de pression, un même volume d'eau contient beaucoup plus de molécules à l'état liquide qu'il ne pourrait en contenir à l'état de vapeur (18 cm^3 d'eau à 0° C sous la pression atmosphérique contiennent une molécule-gramme d'eau liquide ou $\frac{18}{22\,400}$ molécules-grammes d'eau à l'état de vapeur).

La décomposition d'un carbure métallique par la vapeur d'eau est donc plus longue que par l'eau liquide.

Si la durée de l'attaque augmente, les hydrocarbures qui prennent naissance séjournent plus longtemps dans le réseau du carbure métallique et il peut en résulter d'importantes modifications dans la nature des produits de réaction. Ceci est particulièrement net dans le cas du carbure de calcium où l'acétylène naissant qui se dégage au cours de l'attaque subit l'influence catalytique de la chaux formée et l'action hydrogénante de la vapeur d'eau.

Il se forme simultanément des produits solides très condensés et par suite pauvres en hydrogène et des carbures plus hydrogénés que l'acétylène comme les carbures éthyléniques et les carbures saturés.

Les pourcentages relatifs des différents produits de réaction peuvent être modifiés quand il se dégage un excès d'hydrogène comme

c'est le cas dans un certain nombre de réactions d'hydrolyse, comme par exemple :

$$2C_2La + 3H_2O \rightarrow La_2O_3 + 4C + 6H$$
$$C_2Ce + 2H_2O \rightarrow CeO_2 + 2C + 4H$$
$$C_3Al_4 + 6H_2O \rightarrow 2Al_2O_3 + 3C + 12H$$
$$Fe_3C + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + C + 8H$$

Il y a hydrogénation des produits de réaction surtout à des températures relativement élevées et voisines de 500° C. On constate effectivement que le taux de produits solides obtenus, solides qui sont pauvres en hydrogène, diminue quand on passe du carbure de calcium au carbure de lanthane et surtout au carbure de cérium, autrement dit quand augmente la proportion d'hydrogène en excès. L'équation montre que la quantité d'hydrogène qui est susceptible de réagir est d'autant plus importante que l'oxyde qui se forme est plus oxygéné ; il est donc possible de relier le taux de produits condensés θ à l'aptitude du carbure à l'oxydation qui est définie par le rapport $\frac{O}{C}$. C'est ce qui est indiqué dans le tableau XII : θ diminue quand $\frac{O}{C}$ augmente.

TABLEAU XII

Attaque à 200° C	C_2Ca	C_2La	C_2Ce	CFe_3	C_3Al_4
o/o produits condensés . . .	52	50	38	20	0
Nombre d'atomes d'O fixés pour 1 atome de C.	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	1	4	2

L'examen des différents facteurs que je viens d'énumérer peut fournir, avec les réserves habituelles, des renseignements intéressants sur l'attaque des carbures métalliques par la vapeur d'eau.

L'aptitude du carbure à se décomposer peut être évaluée d'une part par la détermination des volumes équivalents du carbure et de l'oxyde, l'oxyde stable dans la vapeur d'eau à la température de l'expérience, et d'autre part à partir du rayon de l'ion métallique contenu dans le carbure.

Connaissant la nature de l'oxyde qui se forme au cours de l'attaque, on peut calculer la quantité d'hydrogène libérée dans cette attaque et en déduire s'il se formera une proportion importante de carbures saturés. On peut enfin prévoir dans certains cas l'influence catalytique de l'oxyde sur la condensation des hydrocarbures dégagés.

Vitesses de décomposition.

Un carbure métallique s'attaque par la vapeur d'eau en se recouvrant d'une couche d'oxyde de sorte que la vapeur d'eau pénètre dans la couche d'oxyde avant de réagir sur le carbure métallique.

Sans étudier la cinétique de la réaction vapeur d'eau-carbure métallique, on peut prévoir que la vitesse de décomposition sera soumise à l'action régulatrice des écoulements de la vapeur d'eau et des hydrocarbures gazeux à travers la couche d'oxyde.

La pénétration des gaz dans la couche d'oxyde est liée au rapport Γ des volumes équivalents de l'oxyde et du carbure correspondant.

Quand Γ est inférieur à l'unité, l'oxyde est dit poreux ; la pénétration est facile et la décomposition peut être rapide.

Quand Γ est supérieur à l'unité, l'oxyde est couvrant ; la pénétration est difficile et la décomposition est lente.

Méthodes employées.

1) *Attaque à l'eau froide.* — On peut déterminer l'allure du phénomène en mesurant soit le volume des gaz dégagés en fonction du temps soit la perte de poids correspondante, compte tenu de la tension de vapeur de l'eau.

L'appareil utilisé est un petit ballon communiquant avec l'extérieur par un siphon pour éviter les projections de gouttelettes.

2) *Attaque à la vapeur d'eau.* — J'ai déterminé la vitesse de décomposition en dosant les carbures non saturés gazeux dans des attaques de durée variable, à température et à débit de vapeur constants.

Résultats.

Carbure de lanthane. — Le coefficient Γ indique que l'oxyde formé est poreux et on peut donc s'attendre à une décomposition rapide.

Cette décomposition est sensiblement *linéaire* par attaque à l'eau froide et par attaque à la vapeur.

Attaque à l'eau froide.

Tableau XIII

t min.	0,25	0,50	0,75	1	1,5	2	3	5	7	9
o/o.	20	43	56	66	75	80	83	88	93	97

Attaque à la vapeur.

Tableau XIV

t min. . . .	5	10	14	20
o/o	36	63,5	83	100

Carbure de manganèse. — Le coefficient I' calculé par Trombe et Foex permet de prévoir que l'oxyde est *couvrant.*

La courbe est une parabole déformée dans l'attaque à l'eau froide et dans l'attaque à la vapeur.

Attaque à l'eau froide.

Le tableau ci-dessous donne les volumes en centimètres cubes des gaz dégagés par un échantillon de l'ordre du décigramme et les temps en heures.

Tableau XV

t . .	7	23,5	29	48	50,5	71,5	96,5
cm^3 .	0,5	1,8	2,3	3,3	3,5	4,2	4,6

Attaque à la vapeur.

Tableau XVI

t . . .	5	10	15	20	25
o/o . . .	32	60	81	95	100

Carbure d'aluminium. — L'oxyde couvrant amène des résultats analogues. Dans l'attaque à l'eau froide, il se forme un gel d'aluminium couvrant qui rend la décomposition très lente ; voici les volumes des gaz dégagés par un échantillon de l'ordre du décigramme, les temps étant comptés en heures et les volumes en centimètres cubes (Tableau XVII).

Tableau XVII

t . .	18	22,5	42,5	64	142	162	250
cm^3 .	0,5	1	2,7	4	6,9	7,2	8

Carbure de cérium. — Le coefficient Γ est le même que pour le carbure de lanthane.

Attaque à l'eau froide.

La décomposition par l'eau froide conduit à la formation d'un gel, qui se comporte comme un oxydant couvrant (Tableau XVIII).

Tableau XVIII

t min. . .	0,5	1	1,5	2	3	4	5	10
o/o. . . .	15	37	50	62	77	84	90	100

Attaque à la vapeur.

La vitesse d'attaque par la vapeur est la même que pour le carbure de lanthane (Tableau XIX).

Tableau XIX

t min. . . .	8	10	12	16	20
o/o.	52	64	79	98	100

Carbure de calcium. — Le coefficient Γ montre que l'oxyde formé est poreux.

Attaque à l'eau froide.

La chaux se dissout en partie dans l'eau ; aussi la décomposition est-elle très rapide, à tel point que je n'ai pas pu la déterminer avec précision.

Attaque à la vapeur.

La vapeur d'eau attaque le carbure de calcium (volume équivalent 14,4) et libère de la chaux anhydre (volume équivalent 8,2) ; cette chaux, avide de vapeur d'eau, donne de la chaux hydratée (volume équivalent 14,6) qui se comporte comme un oxyde couvrant.

Cette hydratation est inévitable au-dessous de 500° C ; en règle générale, on doit prévoir qu'il existe simultanément chaux anhydre et chaux hydratée, autrement dit oxyde poreux et oxyde couvrant.

Mais, comme le volume équivalent de la chaux hydratée est sensiblement égal à celui du carbure de calcium, l'oxyde couvrant ne se manifeste pratiquement pas et la courbe expérimentale de décomposition est sensiblement linéaire.

Tableau XX

t min. . .	5	10	12	15	20
o/o ns. . . .	28	48	60	75	100

Conclusion

La confrontation des résultats amène les conclusions suivantes :

— Les carbures à structure acétylénique sont les carbures qui se décomposent le plus vite ; leur attaque par l'eau froide est plus rapide que par la vapeur d'eau. Ceci vient de ce que la densité des molécules H_2O réagissantes est beaucoup plus grande à l'état condensé qu'à l'état gazeux et que, dans certains cas, l'oxyde se dissout en partie au fur et à mesure de sa formation.

— Les autres carbures décomposables, que l'on considère comme des méthanures, s'attaquent plus lentement comme l'avait prévu la théorie des volumes équivalents. Ceci tient au fait qu'ils se recouvrent d'une pellicule très oxygénée et très volumineuse.

Enfin, la décomposition des méthanures par l'eau froide est plus lente que par la vapeur d'eau. On peut remarquer encore que les oxydes libérés sont plus solubles ; ils forment souvent avec l'eau des gels qui s'opposent plus encore à l'effet de pénétration.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

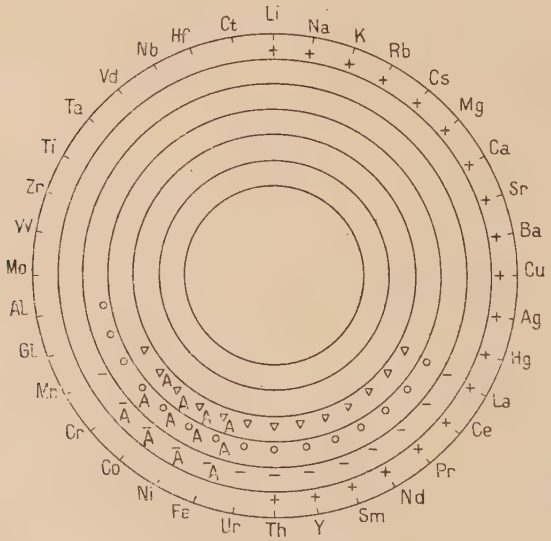
J'ai étudié l'action de la vapeur d'eau sur plusieurs carbures métalliques choisis de façon à donner un aperçu assez étendu sur ces attaques.

A) Préparations des carbures métalliques. — Différentes méthodes de préparation des carbures métalliques ont été exposées et discutées. J'ai préparé les carbures métalliques, sauf le carbure de fer, en utilisant comme produit à réduire l'oxyde métallique et comme agent réducteur le carbure ; la cémentite seule a été préparée par action des cyanures alcalins fondus sur le fer.

Les carbures métalliques sont dosés par combustion dans l'oxygène à 800° ; le taux de carbone combiné est égal à la différence entre le taux de carbone total et le taux de graphite.

B) Classification des carbures métalliques. — Le choix des carbures métalliques à étudier nécessite la connaissance approfondie de l'attaque des carbures métalliques par l'eau froide et les acides minéraux.

Tableau XXI



\+ *Carbures acétyléniques*
\- *Carbures éthyléniques*
o *Carbures saturés*
▽ *Carbures condensés*
A *Ne se décompose que par les acides*
( )A *Produit obtenu avec les acides*

Je rappelle à ce sujet que Delépine (1) a donné dès 1904 une classification des carbures métalliques d'après leurs produits de décomposition à l'eau froide et aux acides.

Les résultats acquis depuis cette époque m'ont incité à compléter cette classification et à la présenter sous une forme nouvelle.

J'ai classé les carbures métalliques sur une circonférence et leurs produits de réaction sur l'eau froide ou les acides sont figurés par des symboles sur des circonférences concentriques.

On voit sur le tableau XXI la progression continue de la nature des produits de réactions quand on passe successivement des carbures alcalins et alcalinoterreux aux carbures de terres rares, aux carbures de fer et de manganèse et au carbure d'aluminium.

C) Attaque des carbures métalliques par la vapeur d'eau. — J'ai attaqué par la vapeur d'eau les carbures de calcium, de lanthane, de cérium, de fer et d'aluminium.

a) *Formation des gaz.* — On sait depuis longtemps que dans l'attaque d'un carbure métallique par l'eau l'oxygène de la molécule d'eau se fixe sur le métal du carbure tandis que l'hydrogène se fixe sur le carbone ; j'ai montré qu'il en est de même dans l'attaque des carbures métalliques par la vapeur d'eau entre 120° et 500° C.

Il est facile de comparer l'action de la vapeur d'eau sur les carbures métalliques et celle de l'eau liquide ; d'une façon générale, les produits de réaction gazeux obtenus avec la vapeur peuvent être considérés comme résultant de l'hydrogénation par la vapeur d'eau des produits de réaction gazeux obtenus avec l'eau liquide.

Cette hydrogénation des carbures non saturés par la vapeur d'eau se fait sans qu'apparaisse de gaz carbonique ou d'oxyde de carbone ; autrement dit, l'oxygène des molécules de vapeur d'eau qui ont servi à l'hydrogénation ne se combine pas aux hydrocarbures.

Cette réaction sélective est à rapprocher d'un phénomène à un certain point de vue comparable qu'ont observé Delépine et Damiens (1)(2) en attaquant le carbure de cérium en présence d'un oxydant doux, par l'acide chlorhydrique en présence de chlorure ferrique. L'oxydation se manifeste d'une façon remarquable par la disparition presque intégrale de l'hydrogène, par une réduction importante du taux de saturés et par une augmentation notable du taux d'acétyléniques, sans qu'apparaisse ici aussi de gaz carbonique ou d'oxyde de carbone.

b) *Produits de condensation.* — Les hydrocarbures dégagés par attaque à la vapeur d'eau subissent simultanément l'action de la chaleur et l'action catalytique des oxydes formés. C'est ainsi que les carbures acétyléniques engendrent des carbures très condensés qui sont intimement mélangés aux oxydes métalliques ; sous l'action des acides, ces produits se craquent et donnent des masses polymérisables.

Il se forme simultanément des oléfines liquides et du formaldéhyde en faible quantité.

C'est par des réactions de ce genre que Berthelot (1) comptait expliquer la formation des pétroles, par passages de vapeur d'eau sur des carbures métalliques dans les couches profondes de l'écorce terrestre.

c) *Influence de la nature du carbure métallique.* — La décomposition d'un carbure métallique par la vapeur d'eau peut être représentée par l'équation :

$$MaCb + pH_2O \rightarrow MaOp + bC + 2pH.$$

Il est facile d'y voir que le rapport $\frac{O}{C}$ dépend de la nature du carbure métallique envisagé. Quand le rapport $\frac{O}{C}$ augmente, il se dégage plus d'hydrogène et cet hydrogène agit sur les carbures libérés au cours de l'attaque en les transformant en partie en carbures saturés.

On peut donc s'attendre à ce qu'un carbure métallique très carburé qui donne par attaque à la vapeur un oxyde peu oxygéné engendre beaucoup de carbures non saturés et par voie de conséquence beaucoup de polymères. C'est ce que l'on constate par exemple avec le carbure de calcium qui donne 50 o/o de produits solides par attaque à 200° C, alors que dans les mêmes conditions le carbure d'aluminium ne donne pas de produits condensés.

d) *Influence de la température.* — Je rappelle que les températures d'attaque sont comprises entre 20° et 500° C. A des températures supérieures à 500° C, les hydrocarbures engendrés par le carbure métallique s'attaquent par la vapeur d'eau en donnant de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique et de l'hydrogène.

e) *Influence de la pression.* — Je compte entreprendre l'étude de la décomposition des carbures métalliques par la vapeur d'eau et les vapeurs organiques sous pression.

Corson (35) a indiqué que l'acétylène dégagé dans l'attaque de certains carbures métalliques est susceptible de se combiner à l'agent d'attaque et que différents composés comme les halogénures, qui sont sans action à la pression ordinaire, réagissent sous pression sur les carbures métalliques.

D. Conclusion générale. — Il est remarquable que l'action des carbures métalliques sur l'eau, les acides ou certains agents organiques et leurs vapeurs engendre toute une gamme de carbures gazeux, liquides et solides.

Ainsi donc, il est possible de passer du carbone aux hydrocarbures en combinant le carbone à un métal sous forme de carbure métallique et en faisant réagir sur ce carbure métallique les agents d'attaque précités. Ce processus en deux stades permet de réaliser des synthèses dont beaucoup sont importantes et connues depuis longtemps ; nous

venons de voir que l'attaque par la vapeur d'eau des carbures métallique du type carbure de calcium et carbures de terres rares en fait apparaître de nouvelles. Ces mêmes réactions faites sous pression conduiraient à n'en pas douter à des résultats encore différents.

Ces applications montrent l'importance capitale de la découverte des carbures métalliques ; voici déjà un demi-siècle que Moissan a préparé ces composés et il semble qu'ils apportent encore de fécondes promesses d'avenir.

Il convient de rappeler ici les autres méthodes qui permettent de passer du carbone aux hydrocarbures, la synthèse de Bergius par action directe de l'hydrogène sous haute pression sur le carbone en poudre et la synthèse de Fischer par action de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone en présence de catalyseurs.

Ces synthèses établissent ainsi une liaison importante entre la chimie minérale et la chimie organique et c'est là un exemple assez peu répandu.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Delépine, Defacqz. — *Thèses Pharmacie*, Paris, 1904.
(2) Damiens. — *Thèse Pharmacie*, Paris, 1913.
(3) Myers. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1962-1964.
(4) Schenck. — *Z. Anorg. Chem.*, **127**, 101-129, 108-161, 287, 171, 239.
(5) Vauthrin. — *C. R.*, 1939, **208**, 1154.
(6) Siemens et Halske. — *Chem. Zent.*, 1910, 1397.
(7) Tischenko. — D. R. P. 346 065, 1921.
(8) Negishi. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1942, **17**.
(9) Trombe, Foex, Bardet. — *C. R.*, 1945, **220**, 691-693.
(10) Aall. — *Thèse Grenoble*, 1938.
(11) Moissan. — *C. R.*, 1896, **123**, 148.
(12) Friederich, Sittig. — *Z. Anorg. Chem.*, 1925, **144**, 169.
(13) *Fiat.* — *Review of German Science*, 1939-1946.
(14) Moissan. — *C. R.*, 1896, **122**, 359.
(15) Muthmann. — *Liebigsann*, 1902, 262.
(16) Von Agte, Moers. — *Z. Anorg. Chem.*, 1931, **198**, 233.
(17) Andrieux. — *Ann. de Chimie*, 1929, **11-12**, 458.
(18) Moissan. — *C. R.*, 1897, **124**, 1.
(19) Charpy, Pinguault. — *C. R.*, 1930, **191**, 1007.
(20) Bahr, Jessen. — *Ber.*, 1933, **66**, 1238-1247.
(21) Schenck. — *Z. Anorg. Chem.*, **203**, 159-206, 213-239, 161-243, 17.
(22) Koch. — *Stahl u. Eisen*, 1949.
(23) Moissan. — *C. R.*, 1897, **125**, 841.
(24) Ruff. — *Z. Anorg. Chem.*, 1914, **88**, 365.
(25) *Brennstoffe.* — 1929, 62.
(26) Moissan. — *C. R.*, **119**, 16.

(27) Ruff. — *Z. Anorg. Chem.*, 1916, **97**, 312-336.
(28) Treadwell. — *Z. Blatt*, 1934, 1792.
(29) Brooks, Lykken. — *Anal. Chem.*, 1949, 1105.
(30) Egloff. — *Physical Properties of Pure Hydrocarbons.*
(31) de Villelume. — *C. R.*, 1950, **231**, 1142-1143.
(32) de Villelume. — *C. R.*, 1951, **232**, 235-236.
(33) de Villelume. — *C. R.*, 1950, **231**, 1497-1498.
(34) *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1941.
(35) Corson. — U. S. 279 095.
(36) Stackelberg. — *Elektrochem.*, 1931, 544.
(37) Trombe, Foex. — *Ann. de Chimie*, 1943, **18**, 97-144.

Le travail expérimental a été fait sous la direction de M. F. Trombe *au Laboratoire des Terres Rares du groupe des Laboratoires du Centre National de la Recherche Scientifique, à Bellevue.*

QUINOLS ANTHRACÉNIQUES MÉSO α-FURYLÉS TRANSPOSITIONS EN PRÉSENCE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE (*)

Par Raymond BRISSON

INTRODUCTION

On sait maintenant, d'après les travaux de Ch. Dufraisse et de ses collaborateurs, que la photooxydation et la propriété de l'union labile de l'oxygène au carbone des dérivés anthracéniques mésosubstitués sont en relation avec le caractère des restes fixés sur les mésosommets. A. Willemart (1) étudia spécialement l'influence des alcoyles et des aryles ; il montra, en particulier, que la quantité d'oxygène libéré, par chauffage des photooxydes, n'était très élevée (90 à 100 o/o) que lorsque les deux sommets méso étaient occupés par des substituants arylés carbocycliques. Plus tard, A. Etienne (2) examina l'influence des hétérocycles aromatiques, tels que le thiofène, et isola, pour le mésophényl α-thiénylanthracène, un photooxyde stable, analogue à celui du diphénylanthracène, capable de libérer par chauffage à peu près intégralement tout son contenu d'oxygène ; l'auteur en avait déduit une preuve supplémentaire en faveur de l'aromaticité du thiofène, comparée à celle du benzène. J'ai voulu examiner à mon tour l'influence du furanne, hétérocycle de structure voisine de celle du thiofène, sur la propriété de l'union labile de l'oxygène au carbone.

En effet, d'après Gilman (3), le furanne serait doué de propriétés super-aromatiques encore plus marquées que le thiofène, se manifestant par des réactions telles que la facilité de métalation et de scission

(*) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue le 21 décembre 1951 devant la Faculte des Sciences de Paris.

(1) A. Willemart, *Bull. Soc. Chim.*, 1938 [5], 5, 556 ; 1939 [5], 6, 204.

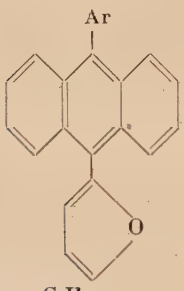
(2) A. Etienne, *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], 14, 634.

(3) H. Gilman et E. B. Towne, *Rec. Trav. Chim.*, 1932, 51, 1054.

des organométalliques, la nitration, la réaction de Friedel et Crafts, etc. Cependant, comparé au thiofène, le noyau furannique est beaucoup plus réactif et surtout beaucoup moins stable. En particulier, il manifeste une extrême sensibilité aux hydracides qui le classe à part du thiofène et du benzène.

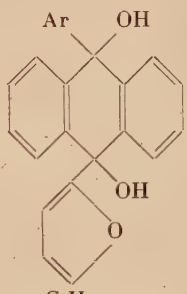
Mon objectif initial n'était que la suite logique de l'étude de la relation entre l'aromaticité des hétérocycles fixés en méso sur l'anthracène et la propriété de l'union labile de l'oxygène au carbone. J'ai voulu étudier d'abord la photooxydabilité du mésophényl α-furylanthracène (I) et du méso di α-furylanthracène (II).

Je pensais obtenir ces corps par la méthode classique de réduction des quinols (III) et (IV) formés par action du bromure d'α-furylmagnésium sur les anthrones correspondantes; mais, par suite de la sensibilité aux acides du noyau furannique, les réducteurs généralement utilisés (acide acétique et zinc ou iodure de potassium) ne donnent pas les dérivés anthracéniques cherchés :

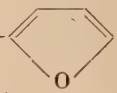


(I) $Ar = C_6H_5$

(II) $Ar = C_4H_3O =$



(III) $Ar = C_6H_5$

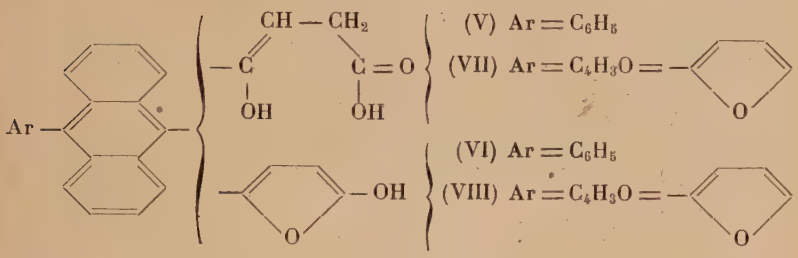
(IV) $Ar = C_4H_3O =$ 

Devant l'insuccès de ces méthodes, j'ai essayé un autre procédé de réduction, en milieu alcalin, employé pour obtenir les dérivés mésoalcoylés de l'anthracène et du benzanthracène à partir des éthers-oxydes méthyliques des quinols (4).

La méthode de préparation de ces dérivés par l'alcool et une trace d'acide a abouti à des résultats inattendus. Au lieu d'obtenir les éthers-oxydes de quinols, produits incolores à structure dihydroanthracénique, on aboutit à des dérivés anthracéniques légèrement colorés en jaune, avec migration des alcoxyles au cours de la réaction. Celle-ci a été étudiée en détail. J'ai constaté que le phényl-9 α-furyl-10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (III) et ses éthers-

(4) W. E. Bachmann et J. M. Chemerda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1023.

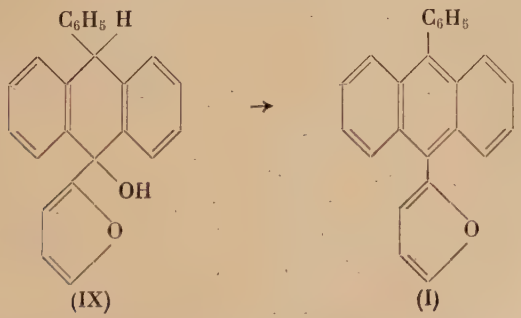
oxydes se transposent à froid en présence d'alcool et d'une trace d'acide chlorhydrique en éthers-sels du (phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oïque (V), dont j'ai pu démontrer la structure.



Par contre, lorsque les quinols sont soumis à l'action de l'acide chlorhydrique en l'absence d'alcools, on n'observe pas d'ouverture du noyau furannique, mais formation d'un produit à structure hydroxyfurannique, le (phéno-9′ anthranyl)-2 hydroxy-5 furanne (VI).

Un phénomène du même genre se produit avec les dérivés du di α-furyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (IV) préparé par condensation du bromure de furylmagnésium sur l'anthraquinone. L'acide chlorhydrique en présence d'alcool conduit aux esters de l'(α-furo-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oïque (VII), alors qu'en l'absence d'alcool, la structure furannique est maintenue et l'on obtient l'(α-furo-9′ anthranyl)-2 hydroxy-5 furanne (VIII).

Il est curieux de remarquer que les réactions précédentes ne s'observent pas avec le monoquinol, le phényl-9 α-furyl-10 hydroxy-10 dihydro-9.10 anthracène (IX), obtenu par condensation du bromure de furylmagnésium sur la phényl-9 anthrone-10. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique et d'un alcool quelconque, il se transforme toujours en un même produit, le phényl-9 α-furyl-10 anthracène (I) :



On connaît déjà des phénomènes de scission du noyau furannique par l'acide chlorhydrique, mais jamais dans des conditions aussi

douces. C'est ainsi que Marckwald ([5]) obtient l'acide pentanone-3 dicarboxylique-1.5 par barbotage d'acide chlorhydrique gazeux dans une solution alcoolique bouillante d'acide furylacrylique. Harries ([6]) et Dietrich et Paal ([7]) doivent chauffer le méthyl-2 furanne et le diméthyl-2.5 furanne en tube scellé à 100° ou au reflux du méthanol, pour obtenir, après ouverture du cycle furannique, respectivement l'aldéhyde γ-cétovalérique et l'acétonylacétone. Pummerer et Gump ([8]) transforment l'alcool furfurylique en acétal diméthylique de l'aldéhyde δ-méthoxylévulique et en lévulate de méthyle par reflux dans le méthanol à 0,1 o/o d'HCl. Enfin, Teunissen ([9]) qui fit l'étude cinétique de l'ouverture du cycle furannique de l'hydroxyméthylfurfural en acide lévulique et acide formique, a constaté que la réaction était assez lente, puisqu'il faut par exemple 17 heures pour que la moitié du produit initial soit transformée en présence d'une solution décinormale d'acide chlorhydrique aqueux.

Les phénomènes que j'ai observés dans le cas des quinols anthracéniques m'ont paru si curieux que j'ai voulu étendre l'analogie à des corps voisins. Parmi ceux-ci, le diphénylfurylcarbinol semblait digne d'intérêt. On connaît en effet les analogies entre les structures diarylanthracéniques et triarylméthyliques, se manifestant par des propriétés voisines pour les carbones méso de l'anthracène et le carbone triarylé du triarylméthyle (formation de photooxydes et de peroxydes entre autres). On pouvait également espérer trouver une analogie entre le diphénylfurylcarbinol et les quinols anthracéniques méso α-furylés : c'est ce qui a lieu en partie. Ainsi, l'éthérification par le méthanol et l'acide chlorhydrique du diphénylfurylcarbinol fournit un composé différent de l'éther-oxyde vrai obtenu en faisant agir l'iodure de méthyle en présence de potasse pulvérisée. L'acide chlorhydrique donne encore lieu à une réaction anormale avec perturbation de la structure furannique.

J'en étais à l'étude de cette particularité observée sur le diphénylfurylcarbinol quand, avec tout le retard imputable aux circonstances de guerre, j'eus connaissance par le numéro de décembre 1946 des *American Chemical Abstracts* d'un mémoire de savants russes daté de 1944 ([10]) ayant trait également à l'action de l'acide chlorhydrique sur le diphénylfurylcarbinol. De ce fait, cette partie du travail a été

([5]) W. Marckwald, *Ber.*, 1887, **20**, 2811.
([6]) C. Harries, *Ber.*, 1898, **31**, 37.
([7]) F. Dietrich et C. Paal, *Ber.*, 1887, **20**, 1085.
([8]) R. Pummerer et W. Gump, *Ber.*, 1923, **56**, 999.
([9]) H. P. Teunissen, *Rec. Trav. Chim.*, 1931, **50**, 1.
([10]) M. J. Ouchakoff et V. F. Koutcheroff, *J. Chim. Gén. (U. R. S. S.)*, 1944, **14**, 1073 ; *Chem. Abst.*, 1946, **40**, 7185².

abandonnée au profit de l'étude des anomalies observées sur les quinols anthracéniques.

On peut diviser cette étude en cinq chapitres :

Chapitre premier. — Diphényl α-furylcarbinol. Transposition en présence d'acide chlorhydrique.

Chapitre II. — Mésophényl α-furyldihydroxydihydroanthracène et dérivé monométhylé. Ethers vrais et produits de transposition par l'acide chlorhydrique.

Chapitre III. — Mésodi α-furyldihydroxydihydroanthracène. Ethers vrais et produits de transposition par l'acide chlorhydrique.

Chapitre IV. — Mésophényl α-furylmonohydroxydihydroanthracène. Ethers vrais. Préparation du mésophényl α-furylanthracène.

Chapitre V. — Mécanisme des réactions de transposition par l'acide chlorhydrique des diquinols anthracéniques méso α-furyléarylés.

CHAPITRE PREMIER

DIPHÉNYL α-FURYLCARBINOL. TRANSPOSITION EN PRÉSENCE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

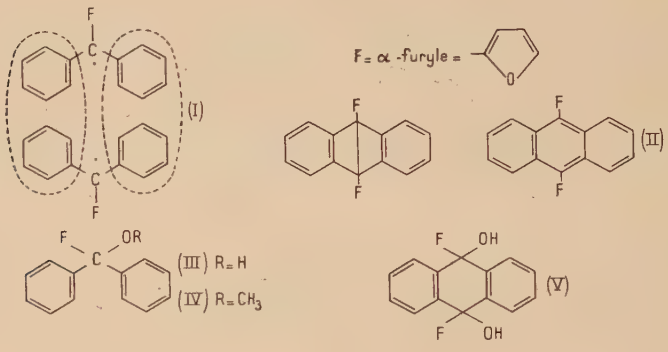
Comme je l'ai indiqué dans l'introduction, l'étude du diphényl-furylcarbinol n'a été entreprise que pour expliquer les anomalies constatées lors de la formation des éthers des quinols anthracéniques méso α-furylés ([11]). Il est bon de rappeler que l'on peut considérer, du point de vue structural, le diphénylanthracène comme formé de deux restes triphénylméthyliques accouplés par la mise en commun de leurs deux aryles latéraux. Cette manière de voir avait fait ses preuves puisqu'elle avait permis à Ch. Dufraisse et A. Etienne ([12]),

([11]) A. Etienne et R. Brisson, *C. R. Ac. Sc.*, 1947, **224**, 1775.
([12]) Ch. Dufraisse et A. Etienne, *C. R. Ac. Sc.*, 1935, **201**, 280.

en s'aidant de l'analogie avec les peroxydes de triarylméthyle, de prévoir la photooxydabilité et la propriété de l'union labile de l'oxygène au carbone du mésodiphénylanthracène.

Le même raisonnement pouvait s'étendre à l'anthracène mésodifurylé (II) et à son diquinol (V) que l'on peut considérer comme formé respectivement à partir de deux molécules de diphénylfurylméthyle (I) et de diphénylfurylcarbinol (III), par la mise en commun des deux phényles latéraux. J'ai donc voulu étudier le comportement vis-à-vis des hydracides de la molécule plus simple du diphénylfurylcarbinol avant d'entreprendre l'étude correspondante sur le diquinol mésodifurylé (V).

Le diphénylfurylcarbinol (III) donne avec l'iodure de méthyle en présence de potasse pulvérisée l'éther méthylique vrai (IV) déjà décrit



par Hale, Mac Nally et Pater ([13]) comme liquide. J'ai réussi à obtenir ce dérivé sous forme de cristaux incolores à bas point de fusion ($F = 43°$) ; c'est bien effectivement le dérivé méthylé vrai, car son spectre d'absorption, pris par la méthode des figures de Hartley corrigées ([14]), présente, comme celui du carbinol initial, une structure fine placée à la même position dans l'échelle des longueurs d'onde ; l'absorption se fait d'ailleurs pour les deux corps dans la région ultra-violette qui correspond aux bandes d'absorption du benzène et du furanne : elle indique une mésomérie indépendante pour chacun des trois noyaux, en accord avec la structure admise.

Par contre, si l'on essaie de faire l'éther méthylique du carbinol par l'alcool méthylique en présence d'une trace d'acide chlorhydrique,

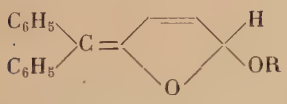
---

([13]) J. Hale, W. D. Mac Nally et C. J. Pater, *J. Am. Chem. Soc.*, 1906, 35, 68.
([14]) Ch. Dufraisse et J. Houpillart, *Revue d'Optique*, 1937, 16, 321.

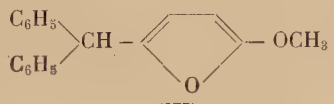
il se forme un corps bien cristallisé, isomère de l'éther vrai (IV), mais fondant plus haut (F = 107°). Avec l'alcool éthylique et benzylique, on obtient des produits analogues correspondant à ces alcools. Cependant, le spectre d'absorption, pris par la méthode des figures de Hartley corrigées, n'est plus le même que celui du diphénylfurylcarbinol et de son éther vrai. La structure fine a disparu pour faire place à une large bande fortement déplacée vers le visible. L'allure de ce spectre révèle un effet de mésomérie plus intense que dans le carbinol et son éther vrai ; on peut en trouver une explication en admettant une résonance entre le furyle et les phényles par l'intermédiaire du carbone triarylméthylique, qui serait l'indice d'une transposition avec apparition d'une structure diphénylméthénique en conjugaison avec une double liaison.

Mes recherches en étaient à ce stade lorsque j'eus connaissance avec beaucoup de retard d'un travail de deux savants russes, Ouchakoff et Koutcheroff, se rapportant à cette question ([10]).

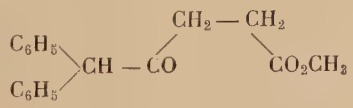
Ces auteurs ont constaté également des anomalies dans la formation d'éthers du diphénylfurylcarbinol par les alcools en présence d'acide chlorhydrique. A froid, avec le méthanol et l'éthanol chlorhydrique, le carbinol (III) ou son éther vrai (IV) donne respectivement le méthoxy (et éthoxy)-5 benzhydrylidène-2 dihydro-2.5 furanne (VI) (VII). La même réaction effectuée à froid avec l'acide chlorhydrique et le méthanol, et en plus de l'anhydride acétique, conduit à un mélange du produit (VI) et du méthoxy-5 benzhydryl-2 furanne (IX). Enfin, toujours en milieu méthanol chlorhydrique mais à l'ébullition de l'alcool, le diphénylfurylcarbinol (III) donne le δ-diphénylévulate de méthyle (X) :



(VI) R = CH_3
(VII) R = C_2H_5
(VIII) R = $CH_2-C_6H_5$.



(IX)



(X)

Le produit que j'ai obtenu à froid avec le méthanol en présence d'une trace d'acide chlorhydrique aqueux a le même point de fusion que celui indiqué par les auteurs russes, pour le méthoxy-5 benzhy-

drylidène-2 dihydro-2.5 furanne (VI). Cette structure s'accorde bien en particulier avec les spectres d'absorption observés.

Il y a encore lieu de remarquer que French et Smith ([15]) prétendent avoir obtenu les éthers vrais du diphénylfurylcarbinol par condensation du chlorure de diphénylfurylméthyle sur les alcools à l'ébullition en présence de pyridine (le chlorure étant préparé par action du chlorure de thionyle sur le carbinol (III) en présence de pyridine). Ils obtiennent également les mêmes produits par action du diphénylfurylcarbinol sur les alcools en présence d'acide paratoluène sulfonique. Les points de fusion indiqués correspondent à ceux trouvés par Ouchakoff, Koutcheroff et moi-même pour le méthoxy et éthoxy-5 benzhydrylidène-2 dihydro-2.5 furanne (VI) (VII). Il y a lieu de penser que les corps obtenus par French et Smith sont, non pas les éthers vrais, mais les produits de transposition (VI) ou (VII), l'acidité du milieu étant responsable de cette transformation.

D'après Ouchakoff et Koutcheroff, cette transposition peut être expliquée par une suite de transformations aniotropiques et prototropiques, mais ce mécanisme ne permet pas d'expliquer entièrement les phénomènes observés ; cependant, le passage par une forme à doubles liaisons conjuguées du type (VI) à (VIII), entrevue au cours des réactions, semble intervenir dans ces transpositions.

Partie expérimentale.

Diphényl α-furylcarbinol (III) $C_{17}H_{14}O_2$. — Ce produit a été préparé par divers auteurs ([10]) ([13]) ([16]) par condensation du bromure de phénylmagnésium sur le furoate d'éthyle et sur la phénylfurylcétone ([17]), en milieu éthéré ou toluénique. On a employé la première méthode avec quelques modifications.

Dans une solution de Grignard, préparée à partir de 1 g. de magnésium, 7 g. de bromobenzène et 30 cm³ d'éther anhydre, refroidie dans un bain de glace, on ajoute goutte à goutte une solution de 2 g. de furoate d'éthyle dans 5 cm³ d'éther anhydre et on chauffe au reflux pendant une demi-heure ; on décompose par de la glace contenant un peu de chlorure d'ammonium et on porte le tout dans un ballon pour chasser l'éther. On reprend par 20 cm³ de benzène, on décante, on sèche sur sulfate de soude et on élimine le solvant sous vide partiel ($t < 50°$). Le carbinol brut est recristallisé dans la ligroïne 50°-60°

([15]) H. E. French et D. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1949

([16]) S. A. Mahood et H. F. Aldrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 4477.

([17]) N. Maxim et S. Popesco, *Buletinul Societatù di Chimie din Romania*, 1934, **16**, 89.

en présence de noir CECA. Quantité obtenue : 2 g. (rendement : 62 o/o). Prismes incolores : F. inst. = 92° (Litt. F = 90°-90°5 ([10])).

Anal. : Calc. o/o : C, 81,57 ; H, 5,63. — Tr. : C, 80,9 ; H, 5,6.

Ce produit, peu stable, s'altère en particulier par séchage sous vide à 50° ; il se conserve mal, même en tube scellé, et donne un produit fondant vers 220° qui serait l'éther-oxyde résultant de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules de carbinol.

Pour mémoire, je signalerai que l'on peut obtenir le diphénylfurylcarbinol par action de bromure de furylmagnésium sur la benzophénone, mais les rendements sont mauvais : dans le magnésien du bromofuranne préparé, selon la technique décrite ultérieurement (chap. II, § 1, partie expérimentale), à partir de 0,4 g. de magnésium, 2 g. de bromofuranne et 10 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 2 g. de benzophénone dissous dans 5 cm³ de benzène anhydre. On agite une heure à la secoueuse et laisse reposer une nuit ; après décomposition du complexe magnésien par le chlorure d'ammonium, on extrait à l'éther et on recristallise dans la ligroïne. Quantité de carbinol obtenu : 0,3 g. (rendement : 11 o/o). Devant les faibles rendements obtenus, cette méthode a été abandonnée.

Ether méthylique (IV) $C_{18}H_{16}O_2$. — Il a été obtenu sous forme liquide par divers auteurs ([10]) ([13]) (Litt. : Eb_{10} = 180°-182° ([10])) par action de l'iodure de méthyle sur le carbinol (III) en milieu alcalin. Je l'ai obtenu cristallisé de la manière suivante :

On introduit dans un tube 0,5 g. de carbinol, 1 g. de potasse finement pulvérisée et 1 g. d'iodure de méthyle. On agite à froid quelques instants, et on chauffe au bain-marie 2 heures à 50°. Après avoir chassé l'excès d'iodure de méthyle, on reprend par l'eau : l'huile insoluble est recristallisée dans un volume égal de méthanol. Quantité obtenue : 0,26 g. (rendement : 50 o/o). Hexagones allongés incolores : F = 43°-45° (pris au tube).

Anal. : Calc. o/o : C, 81,78 ; H, 6,10 ; H mob., 0. — Tr. : C, 82,2 ; H, 6,1 ; H mob., 0.

Méthoxy-5 benzhydrylidène-2 dihydro-2.5 furanne (VI) $C_{18}H_{16}O_2$. — Il a été obtenu par Ouchakoff et Koutcheroff par addition de méthanol chlorhydrique à une solution méthanolique de carbinol ([10]). J'ai utilisé sans difficultés l'acide chlorhydrique pur (solution 10N). 0,1 g. de carbinol (III) sont dissous dans 1,5 cm³ de méthanol. On agite avec un agitateur mouillé par un peu d'HCl ; la liqueur devient jaune, violacée, puis verdâtre avec un léger échauffement et précipitation d'aiguilles jaune pâle qui sont lavées dans 2 cm³ de méthanol et recristallisées dans ce solvant. Quantité obtenue : 92 mg. (rende-

ment : 90 o/o). F. inst. = 107° (Litt. : F = 107°-108° ([10]); F = 108°-108°5 ([15])).

Anal. : Calc. o/o : C, 81,78 ; H, 6,10 ; H mob., o. — Tr. : C, 81,1 ; H, 6,1 ; H mob., o.

Ethoxy-5 benzhydrylidène-2 dihydro-2.5 furanne (VII) $C_{19}H_{18}O_2$. — Ce produit est préparé d'une façon analogue en substituant l'alcool éthylique à l'alcool méthylique, rendement : 85 à 90 o/o. Prismes incolores dans l'alcool : F = 108° (le point de fusion mélangé avec le dérivé méthoxylé est abaissé de 10° environ) (Litt. F = 108°-108°5 ([10]) ; F = 107°-108° ([15]).

Benzyloxy-5 benzhydrylidène-2 dihydro-2.5 furanne (VIII) $C_{24}H_{20}O_2$. — On le prépare en dissolvant le carbinol (III) dans la quantité minimum d'éther anhydre contenant une faible quantité d'alcool benzylique, on agite avec un agitateur trempé dans une solution d'HCl. Ce produit précipite plus difficilement. F. inst. = 87°-88° ; Litt. : F = 89°-90° ([15]). Ce produit n'a pas été préparé par Ouchakoff et Koutcheroff.

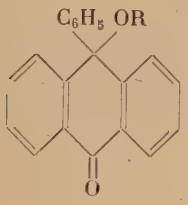
Il semble que ce soit le même produit que French et Smith ([15]) ont obtenu par les méthodes signalées plus haut.

CHAPITRE II

MÉSO PHÉNYL α-FURYL DIHYDROXYDIHYDROANTHRACÈNE ET DÉRIVÉ MONOMÉTHYLÉ. ÉTHERS VRAIS ET PRODUITS DE TRANSPOSITION PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

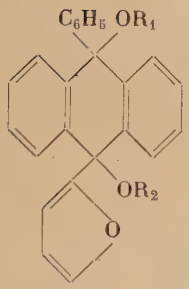
Le diquinol monométhylé, le phényl-9 méthoxy-9 furyl-10 hydroxy-10 dihydro-9.10 anthracène (IV), avait été préparé en vue de sa transformation en phényl-9 furyl-10 anthracène (V), dont on voulait étudier la photooxydation et la propriété de l'union labile de l'oxygène au carbone. Ce quinol s'obtient facilement par condensation du bromure de furylmagnésium sur la phényl-9 méthoxy-9 anthrone-10 (I). Il a été préparé tout d'abord de préférence au diquinol, le phényl-9 furyl-10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (III), parce que l'on voyait dans la méthoxyphénylanthrone (I) une matière première facilement accessible ne réagissant qu'avec une molécule de magnésien, alors que la phényl-9 hydroxy-9

anthrone-10 (II) exige pour l'oxhydryle libre une molécule supplémentaire qui est perdue en fin de réaction.



(I) R = CH_3
(II) R = H

(V)

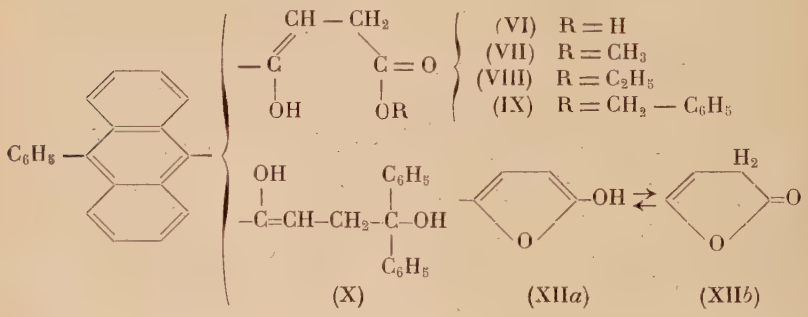


(III) $R_1 = R_2 = H$

(IV) $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$

La réduction par les réducteurs généralement utilisés dans la série des quinols mésodihydroanthracéniques (iodure de potassium et hypophosphite de soude en milieu acétique, chauffage en présence d'acide formique et de formiate de sodium, distillation sur zinc) n'a donné que des goudrons sans doute à cause de la sensibilité du noyau furannique aux acides. Devant ce résultat, j'ai pensé appliquer une méthode due à Bachmann et Chemerda (4) qui utilise, non plus les quinols, mais leurs dérivés méthylés pour obtenir les hydrocarbures de la série benzanthracénique ou anthracénique. La préparation des dérivés méthylés des quinols (III) et (IV) par action de l'alcool méthylique, en présence d'acide chlorhydrique et d'éther ordinaire, n'a pas donné les éthers vrais cherchés. Ceux-ci n'ont pu être obtenus que par action de l'iodure de méthyle en présence de potasse solide pulvérisée. D'autres alcools, tels que les alcools éthylique et benzylique, en présence d'acide chlorhydrique, conduisent à des corps analogues dont on a déterminé la structure. Selon les réactions effectuées, décrites plus loin, on est en droit de considérer que l'acide chlorhydrique en présence d'alcool transforme à froid le quinol mésophényléfurylé dihydroxylé (III) et son éther monométhylé (IV) en esters du (phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oïque (VI) corres-

pondant à l'alcool au sein duquel se fait la réaction. Celle-ci se ramène, de ce fait, à une série de transpositions avec ouverture du cycle furannique. Il est curieux de remarquer que la facilité de scission du cycle est ici considérablement augmentée par la présence de l'enchaînement anthranylique car, ainsi que je l'ai déjà mentionné auparavant, les scissions observées avec d'autres dérivés furanniques n'ont lieu que dans des conditions beaucoup plus rudes : température plus élevée et concentration en acide plus grande.



Si l'on opère seulement dans l'éther, donc sans alcool, l'acide chlorhydrique ne provoque pas l'ouverture du cycle : le quinol mésophényléfurylé dihydroxylé (III) conduit au (phéno-9′ anthranyl)-2 hydroxy-5 furanne (XII*a*, *b*) avec maintien de la structure furannique.

La description des expériences relatives à la détermination des structures des produits obtenus fait l'objet du présent chapitre.

§ 1. — **Action de l'acide chlorhydrique en présence d'alcools sur le phényl-9 furyl-10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène et son dérivé monométhylé. Esters du (phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oïque.**

L'action de l'acide chlorhydrique en présence d'alcools, d'abord étudiée sur le diquinol mésophényléfurylé monométhoxylé (IV), a été étendue ensuite au quinol dihydroxylé (III). Les comportements de ces deux quinols se sont révélés identiques et les mêmes réactions, qui peuvent être effectuées sans variation appréciable des conditions opératoires, conduisent dans les deux cas aux mêmes résultats.

L'action de l'acide chlorhydrique aqueux a été essayée à froid, le produit étant dissous dans l'éther ordinaire (débarrassé d'éthanol) mélangé respectivement avec les alcools méthylique, éthylique et

benzylique; l'éther n'agit que comme diluant et n'intervient pas dans la réaction (18).

D'après les essais, qui sont détaillés ci-dessous, on peut conclure au départ des restes en méso (oxhydryle ou méthoxyle) avec apparition de la structure anthracénique et ouverture simultanée du cycle furannique. Quel que soit le produit de départ, on aboutit aux esters d'un acide β-γ énolique : le (phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oïque (VI). Ces éthers-sels, colorés en jaune, correspondent à l'alcool (méthylique, éthylique ou benzylique) au sein duquel s'est faite la réaction.

Les structures proposées s'accordent avec les faits suivants :

Les résultats de l'analyse centésimale et fonctionnelle (hydrogène mobile et alcoxyle), ainsi que l'allure anthracénique des spectres d'absorption ultra-violets, sont conformes aux structures proposées. La forme et la position des bandes présentent une analogie frappante avec celles d'autres composés anthracéniques, tels que l'anthracène, le diphénylanthracène, le dithiénylanthracène, etc., avec cependant un léger décalage dans l'échelle des longueurs d'onde.

L'oxydation chromique transforme tous les produits considérés en hydroxyphénylanthrone (II) avec un bon rendement; il n'y a donc pas eu de migrations sur les benzos extérieurs de l'anthracène des restes hydroxyle ou alcoxyle. L'hypothèse d'une migration de ces groupements sur le squelette anthracénique n'était pas à exclure. On sait en effet, d'après les recherches de Bergmann (19), que les dérivés chlorés des quinols du mésodiphénylanthracène ont la propriété de se transposer par simple chauffage en β-chloromésodiphénylanthracène, avec élimination d'acide chlorhydrique. Ce type de transformation n'est pas à envisager ici; le reste furylique en méso est affecté dans la réaction étudiée, laquelle n'introduit aucun substituant nouveau sur le phényle, ni sur le noyau anthracénique.

La présence d'une fonction ester est démontrée par la saponification des trois dérivés en un seul et même acide titrable à la phtaléine : le (phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oïque (VI). Le retour aux trois éthers-sels initiaux, méthylique, éthylique et benzylique (VII), (VIII) et (IX) se fait également par estérification à la manière habituelle. De plus chacun des trois esters, traité par un alcool en présence d'acide chlorhydrique, subit l'alcoolyse en l'ester correspondant à l'alcool utilisé.

La présence d'une fonction oxhydryle décelable par les magnésiens (un hydrogène mobile pour les esters et deux pour l'acide) oblige à

---

(18) A. Etienne et R. Brisson, *C. R. Ac. Sc.*, 1948, 227, 208.

(19) E. Bergmann et O. Blum-Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1439.

admettre l'existence d'une forme énolique ; celle-ci semble stable et ne paraît également pas réagir sous la forme cétonique tautomère avec les réactifs habituels des cétones (semicarbazide, dinitrophénylhydrazone). Ceci ne serait d'ailleurs pas un cas exceptionnel d'énolisation de cétone, puisque certains auteurs signalent des exemples similaires, comme la benzoylacétone qui serait en réalité la phényl 4 buténolone-3.4.2 ([20]) :

$$C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH_3 \rightleftarrows C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-CO-CH_3.$$

L'action des magnésiens s'accorde également avec l'existence d'une fonction ester d'acide β-γ énolique ; ainsi le bromure de phénylmagnésium donne avec les trois esters considérés un seul et même corps : le (phéno-9′ anthranyl)-4 diphényl-1.1 butène-3 diol-1.4 (X).

Une autre vérification de la structure (VI) proposée pour l'acide est la transformation de ce corps en (phéno-9′ anthranyl)-2 hydroxy-5 furanne (XII*a*, *b*) sous l'influence d'un agent déshydratant, tel que le bisulfate de potassium. Il y a cyclisation par élimination d'eau avec formation de la lactone (XII*b*), tautomère du dérivé hydroxyfuranique (XII*a*). Il est à noter que ce dernier corps a été obtenu également par l'action de l'acide chlorhydrique aqueux, sans alcool, sur le quinol mésophénylefurylé dihydroxylé (III). Cette réaction sera étudiée en détail au § II du présent chapitre.

L'acide (VI) peut être comparé à un acide lévulique δ-substitué, mais dans lequel le carbone terminal serait inclus en méso dans un enchaînement anthracénique. Cette particularité pourrait être la cause de la stabilité inattendue de la forme énolique en β-γ par rapport à la forme γ-cétonique tautomère.

Partie expérimentale.

Diphénylphtalide $C_{20}H_{14}O_2$. — Il a été préparé suivant la méthode de Bauer ([21]), c'est-à-dire par condensation du bromure de phénylmagnésium sur l'anhydride phtalique. Cette méthode est simplement signalée par Bauer qui ne donne aucun détail expérimental et de nombreuses difficultés s'étant présentées au cours de la réaction, en particulier la formation simultanée de dibenzoylbenzène, il me paraît utile de rapporter ici une technique donnant des rendements acceptables.

([20]) C. Weygand, P. Koch et F. Schächer, *Ber.*, 1935, 68, 237.
([21]) H. Bauer, *Ber.*, 1905, 38, 240.

Une solution de Grignard est préparée à la manière habituelle à partir de 15 g. de magnésium, 115 g. de bromobenzène et 450 cm³ d'éther anhydre. On chasse l'éther en chauffant progressivement jusqu'à 60°-65°. On continue d'agiter le magnésien qui est alors refroidi par un bain d'eau glacée. On introduit une solution dans 500 cm³ de benzène de 47 g. d'anhydride phtalique pur exempt d'acide phtalique, à une vitesse telle que la température de la solution ne dépasse pas 60°. La pâte jaune qui se forme est chauffée une heure à cette température et on laisse reposer une nuit. Le complexe magnésien est décomposé sur 400 g. de glace et 100 cm³ d'HCl pur ; la solution benzénique est lavée deux fois à l'acide chlorhydrique fumant, puis à l'eau et avec une solution à 10 o/o de carbonate de soude jusqu'à disparition de l'acidité. La solution séchée est débarrassée de son solvant dans le vide à 50°. On reprend par le méthanol et recristallise dans ce solvant en présence de noir (rendement : 45 à 55 o/o). Cristaux incolores : F. inst = 116°-117° (Litt. F = 115° ([21])).

Le diphénylphtalide a également été préparé par condensation du chlorure de phtalyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium selon la méthode indiquée par Baeyer ([22]). F. inst. = 116° (Litt. F = 112° ([23])).

Phényl-9 méthoxy-9 anthrone-10 (I) : $C_{21}H_{16}O_2$. — Ce produit a été préparé selon la méthode indiquée par Haller et Guyot ([23]), en traitant par le méthanol la phényl-9 chloro-9 anthrone-10, obtenue par action du pentachlorure de phosphore sur le diphénylphtalide. F. inst. = 173°-174°.

Acide α-bromofuroïque : $C_5H_3O_3Br$. — Il a été préparé selon la méthode décrite par Etienne ([24]). Purifié par sublimation à la pression ordinaire, il est incolore. F. inst. = 190° (Litt. F = 187° ([24])).

α-bromofuranne : C_4H_3OBr. — Il est préparé également selon la technique indiquée par Etienne ([24]). On évite une résinification trop importante à la purification en le distillant rapidement sous vide partiel de façon à ce qu'il passe vers 70°.

Magnésien du bromofuranne C_4H_3OMgBr. — Ce magnésien étant insoluble dans l'éther anhydre, sa préparation dans un récipient muni d'un agitateur ne donne pas de bons rendements. On a utilisé la technique spéciale employée au laboratoire pour effectuer des réactions

---

([22]) A. Baeyer, *Ann.*, 1880, 202, 50.
([23]) A. Haller et A. Guyot, *Bull. Soc. Chim.*, 1897, 17, 877.
([24]) A. Etienne, *Bull. Soc. Chim.*, 1946 [5], 13, 669.

sur des corps peu solubles dans les solvants ([25]). De plus, le magnésien du bromofuranne étant difficile à démarrer, il faut activer le magnésium ; à l'activation selon Gilman et Kirby ([26]), on a préféré une activation à l'iodure de méthyle ; 1,5 g. de magnésium en copeaux sont introduits dans un flacon rodé de 150 cm³ et recouverts d'éther anhydre. On ajoute quelques gouttes d'iodure de méthyle redistillé qui attaquent rapidement le magnésium. Après 1 à 2 minutes, on décante la solution éthérée et lave rapidement deux à trois fois avec de l'éther anhydre. On verse immédiatement une solution dans 25 cm³ d'éther anhydre de 8 g. de bromofuranne fraîchement redistillé ; on ajoute enfin une douzaine de billes, bien séchées, de 5 à 6 mm. de diamètre ([25]). Après avoir chauffé le flacon au bain-marie pour chasser une partie de l'air résiduel, on bouche hermétiquement et on porte à agiter sur une secoueuse horizontale pendant 4 à 6 heures. La réaction démarre parfois immédiatement, on la laisse alors se calmer avant de boucher le flacon ; il précipite une poudre ocre qui devient verte et finalement une pâte vert gris épaisse recouvre uniformément les parois du flacon. Ce magnésien ne doit pas être décanté car il est très oxydable et peut même produire des inflammations spontanées au contact de l'air. La condensation doit être faite immédiatement dans le récipient réactionnel.

Le dosage de ce magnésien n'a pas été possible, étant donné son insolubilité dans les solvants. D'après la quantité de magnésium restant dans les différentes réactions, le rendement peut être évalué à 50-60 o/o.

Phényl-9 furyl-10 méthoxy-9 hydroxy-10 dihydro-9.10 anthracène (IV) $C_{25}H_{20}O_3$. — On prépare le magnésien du bromofuranne à partir de 1,5 g. de magnésium, 8 g. de bromofuranne et 25 cm³ d'éther anhydre, selon la technique exposée ci-dessus. La réaction terminée on introduit dans le même flacon 8 g. de phényl-9 méthoxy-9 anthrone-10 en suspension dans 50 cm³ de benzène anhydre. La solution devient brune avec une légère fluorescence vert-bleu. Après 3 heures d'agitation on décompose par 200 cm³ d'une solution glacée à 10 o/o d'acide acétique. La couche benzénique est lavée au carbonate de soude, à l'eau et séchée sur sulfate de soude ; le solvant chassé sous vide ($t < 50°$) laisse un résidu huileux qu'on reprend par 30 cm³ d'éther bouillant ; si toute l'anthrone a réagi, il n'y a pas d'insoluble. Par refroidissement dans un mélange glace et sel, le quinol précipite ; après essorage et lavage à l'éther glacé, on recueille 6,2 g. de premier jet incolore et 1,4 g. de second jet légèrement jaunâtre.

([25]) Ch. Dufraisse et A. Etienne, *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], **14**, 1042.
([26]) H. Gilman et R. H. Kirby, *Rec. Trav. Chim.*, 1935, **54**, 577.

Ce quinol très soluble dans les solvants organiques peut être purifié par recristallisation dans l'éther (10 cm³ pour 1 g. de quinol) à condition de refroidir la solution à — 15°; on obtient des prismes incolores de produit solvaté (1 mol. d'éther par mol. de quinol) fondant à 66°; par séjour à l'air libre ou chauffage lent sous vide, on élimine facilement l'éther de solvatation. La recristallisation dans la ligroïne 100°-110° donne directement le produit non solvaté fondant à 126° (rendement global en produit désolvaté : 62 o/o).

Anal. : Calc. o/o (produit solvaté avec 1 mol. d'éther) : C, 78,70; H, 6,83. — Tr. : C, 79,5; H, 6,7. — Calc. o/o (produit désolvaté) : C, 81,49; H, 5,47; H mob., 0,27. — Tr. : C, 81,4; H, 5,4; H mob., 0,28.

Phényl-9 hydroxy-9 anthrone-10 (II) : $C_{20}H_{14}O_2$. — Ce produit a déjà été préparé par oxydation chromique de la mésophénylanthrone ([27]) ou par action d'un excès d'anthraquinone sur le bromure de phénylmagnésium ([28]). On l'a obtenu facilement par hydrolyse de la phényl-9 chloro-9 anthrone-10; selon la littérature ([23]), cette réaction n'avait lieu qu'à 100° et en tube scellé. On l'a réalisée à 50° environ en vase ouvert. On mélange 29 g. de diphénylphtalide avec 25 g. de pentachlorure de phosphore grossièrement broyé et on chauffe 2 heures au bain d'huile ($t < 125°$). L'oxychlorure de phosphore formé distille et la masse liquide chaude est coulée dans la soude normale maintenue à 40°-50° en agitant énergiquement. Le produit résineux obtenu devient dur après une nuit; on broie au mortier, on essore, puis on lave à l'eau et recristallise dans le benzène (280 à 300 cm³ de solvant pour 10 g. de produit brut). F. inst. = 214° (rendement : 50 à 60 o/o) [Litt. F = 207° ([28]); F = 208° ([27])].

Phényl-9 furyl-10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (III) : $C_{24}H_{18}O_3$. — Ce quinol est obtenu par condensation du bromure de furylmagnésium sur la phényl-9 hydroxy-9 anthrone-10 (II).

On prépare le magnésien du bromofuranne dans un flacon rodé de 250 cm³ a partir de 16 g. de bromofuranne, 2,6 g. de magnésium et 40 cm³ d'éther anhydre, selon la technique décrite antérieurement. Après 4 à 6 heures d'agitation, on introduit à froid une suspension de 5,5 g. de phénylhydroxyanthrone dans 40 cm³ de benzène anhydre, on agite quelques instants et on laisse reposer une nuit. On reprend l'agitation pendant 2 à 3 heures et on décompose par une solution aqueuse glacée à 10 o/o de chlorure d'ammonium. La couche benzénique séchée est concentrée sous vide partiel jusqu'à cristallisation par refroidissement d'un premier jet incolore (4,1 g.); le second jet

([27]) A. Baeyer, *Ann.*, 1880, 202, 58.
([28]) A. Haller et A. Guyot, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, 38, 797.

(0,5 g.) est presque aussi pur (rendement global : 68 o/o). Soluble dans l'éther, l'acétone et l'acétate d'éthyle; prismes rectangulaires incolores dans le benzène F. inst. = 204°.

Anal. : Calc. o/o : C, 81,33 ; H, 5,12 ; H mob., 0,56. — Tr. : C, 80,6 ; H, 5,0 ; H mob., 0,60.

(Phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oate de méthyle (VII) : $C_{25}H_{20}O_3$. — On peut utiliser indifféremment comme produit de départ le quinol mésophényléfurylé dihydroxylé (III) ou son éther monométhylé (IV). Les proportions de solvants et d'acide chlorhydrique sont les mêmes dans les deux cas et les rendements sont analogues.

1 g. de quinol (IV) est dissous dans 20 cm³ d'éther anhydre et 10 cm³ de méthanol ; on ajoute 3 à 4 gouttes d'HCl pur 10N, on laisse reposer 1 heure et on chasse les solvants sous vide et à froid jusqu'à 5 cm³ environ pour recueillir 0,75 g. de produit brut (rendement : 75 o/o). Prismes jaune pâle (acétone), F. inst. = 169°.

Anal. : Calc. o/o : C, 81,49 ; H, 5,47 ; H mob., 0,27 ; OCH_3, 8,4. — Tr. : C, 81,7 ; H, 5,4 ; H mob., 0,29 ; OCH_3, 8.

a) *Spectre dans l'U.-V.* — Le spectre pris par la méthode des figures de Hartley corrigées met en évidence une structure anthracénique que confirme le relevé des bandes d'absorption (tableau I).

Tableau I

Produits étudiés (solution à 0 g. 5/l. dans l'éthanol)	Longueurs d'onde des bandes d'absorption					
Mésodiphényl-anthracène .	3 930 Å	3 720 Å	3 530 Å	3 360 Å	3 220 Å	2 560 Å
Ester méthylique (VII). .	3 910	3 710	3 520	3 350	3 180	2 550
Ester éthylique (VIII) .	3 900	3 710	3 510	3 350	3 190	2 550
Ester benzylique (IX) .	3 900	3 710	3 520	3 350	3 200	2 550

b) *Oxydation chromique.* — On dissout 0,1 g. de produit dans 5 cm³ d'acide acétique ; on ajoute 0,2 g. d'anhydride chromique et l'on maintient 10 minutes à l'ébullition. On traite par l'eau qui précipite

l'hydroxyphénylanthrone (rendement : 70 o/o). Prismes hexagonaux (acide acétique). F. inst. = 214°-215°, sans dépression avec un échantillon pur d'hydroxyphénylanthrone.

c) *Alcoolyse.* — Chauffé au reflux dans l'éthanol chlorhydrique, l'ester méthylique se transforme intégralement en ester éthylique, F. inst. = 136°, sans dépression avec un échantillon authentique. Chauffé pendant 2 heures dans l'éther chlorhydrique contenant de l'alcool benzylique, l'ester méthylique se transforme partiellement en ester benzylique ; la température trop basse est vraisemblablement la cause de cette transformation incomplète.

(Phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oate d'éthyle (VIII) : $C_{26}H_{22}O_3$. — 0,5 g. de quinol (IV) sont dissous dans 10 cm³ d'éther anhydre et 5 cm³ d'alcool absolu ; on ajoute 2 gouttes d'HCl pur 10N. Après 1 heure, les solvants sont chassés sous vide jusqu'à un faible volume ($t < 40°$). Le produit brut cristallise (rendement : 60 o/o). Prismes rectangulaires jaunes (alcool). F. inst. = 136°.

Anal. : Calc. o/o : C, 81,65; H, 5,79; H mob., 0,26 : OC_2H_5, 8,1. — Tr. : C, 81,6; H, 5,8; H mob., 0,27; OC_2H_5, 9.

Le pourcentage en éthoxyle est calculé en OCH_3 o/o (dosage selon la méthode de Zeisel).

a) *Spectre dans l'U.-V.* — Il met en évidence la structure anthracénique (tableau I).

b) *Oxydation chromique.* — On dissout 0,17 g. de produit et 0,34 g. d'anhydride chromique dans 8 cm³ d'acide acétique ; on chauffe 25 minutes à 80°, et on obtient, après précipitation par l'eau, 80 mg. d'hydroxyphénylanthrone, F. inst. = 207° (rendement : 63 o/o). Après recristallisation (acide acétique), F. inst. = 214° ; F. du mélange avec un échantillon pur d'hydroxyphénylanthrone : 214°.

c) *Alcoolyse.* — Chauffé 2 heures au reflux dans le méthanol chlorhydrique, l'ester éthylique (VIII) donne le dérivé méthylé correspondant, F. inst. = 169° ; F. du mélange avec un échantillon pur : 169°. Les formes cristallines sont identiques.

(Phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oate de benzyle (IX) : $C_{31}H_{24}O_3$. — A 0,5 g. de quinol dissous dans 10 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 2 g. d'alcool benzylique et 2 gouttes d'HCl pur 10N. La majeure partie de l'éther est chassée au bout de quelques instants et le produit précipite ; l'alcool benzylique en excès est éliminé par des lavages à l'éther. La précipitation est parfois difficile et doit être

amorcée (rendement : 60 o/o). Aiguilles jaune pâle (alcool éthylique). F. inst. = 145°.

Anal. : Calc. o/o : C, 83,75 ; H, 5,44. — Tr. : C, 83,4 ; H, 5,5.

a) *Spectre dans l'U. V.* — Il met en évidence la structure anthracénique (tableau I).

b) *Oxydation chromique.* — On chauffe à 80° pendant 10 minutes 0,15 g. de produit et 0,3 g. d'anhydride chromique dissous dans 8 cm³ d'acide acétique ; on obtient 65 mg. de produit brut fondant à 202° (rendement : 67 o/o). La réaction à l'hydrosulfite est positive et le produit paraît contenir un peu d'anthraquinone. Après recristallisation (acide acétique), F. inst. = 216°. F. du mélange avec un échantillon pur d'hydroxyphénylanthrone = 216°.

c) *Alcoolyse.* — Après 2 heures d'ébullition dans le méthanol chlorhydrique 3N, l'ester benzylique est transformé en ester méthylique.

(Phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oïque (VI) : $C_{24}H_{18}O_3$. — Cet acide est obtenu par saponification d'un quelconque des trois esters précédents par la potasse alcoolique et acidification du sel de potassium obtenu.

On mélange 0,23 g. d'ester méthylique à 0,15 g. de potasse pulvérisée et on chauffe 1 heure au reflux dans 5 cm³ d'éthanol. La solution, rouge, dépose par refroidissement un produit blanc que l'on traite par de l'eau acétique à 5 o/o bouillante. Poids : 0,12 g. (rendement : 70 o/o). Soluble dans l'acétone, l'acétate d'éthyle et le benzène. Prismes jaune pâle (chloroforme), F. inst. = 217°.

Anal. : Calc. o/o : C, 81,33 ; H, 5,12 ; H mob , 0,56. — Tr. : C, 81,0 ; H, 5,3 ; H mob., 0,54.

Poids moléculaire déterminé par titrimétrie, en présence de phtaléine. Calc. : 354. — Tr. : 342 ; 353. Les rendements sont un peu plus faibles lorsque l'on part des esters éthylique ou benzylique.

a) *Action des alcools.* — Chauffé au reflux dans le méthanol et l'éthanol en présence d'une trace d'HCl 10N, l'acide (VI) se transforme en les esters correspondants.

b) *Action du bisulfate de potassium.* — 30 mg. d'acide sont mélangés intimement à 150 mg. de bisulfate de potassium et chauffés sous vide jusqu'à fusion du mélange. Le résidu brun résineux est repris par l'eau et l'insoluble lavé à l'acétate d'éthyle et à l'éther.

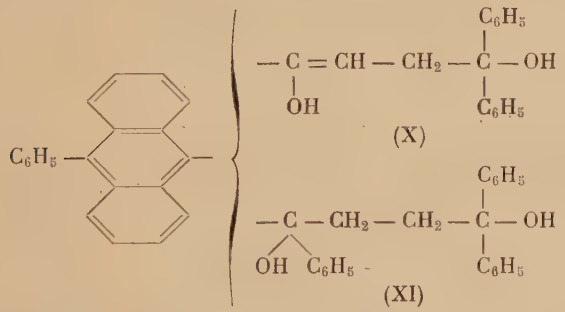
Rendement en produit brut : 70 o/o. Après recristallisation dans l'acétate d'éthyle, F. inst. = 248°. Pas de dépression avec le produit obtenu par action de l'acide chlorhydrique aqueux sur le quinol

mésophényléfurylé dihydroxylé (III) dissous dans l'éther (voir chap. II, § II).

(Phéno-9′ anthranyl)-4 diphényl-1.1 butène-3 diol-1.4 (X) : $C_{36}H_{28}O_2$. — Ce produit est obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur l'un quelconque des trois esters méthylique, éthylique ou benzylique de l'acide (VI).

A une solution de Grignard préparée selon la manière habituelle à partir de 0,28 g. de bromobenzène, 40 mg. de magnésium et 1,2 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 50 mg. d'ester méthylique dissous dans 3 cm³ de benzène. On maintient 3 heures à 50°-60° et on décompose par une solution aqueuse glacée de chlorure d'ammonium. La couche benzénique est lavée à l'eau, décantée, séchée et évaporée sous vide ($t < 60°$) jusqu'à précipitation par refroidissement, du produit brut, que l'on lave à l'éther (rendement : 40 o/o). Prismes jaune pâle (benzène). F. inst. = 229°.

L'analyse centésimale et le dosage des hydrogènes mobiles du produit obtenu s'accordent avec la présence d'une fonction énol dans le produit initial. En effet, selon que le magnésien réagit sur une fonction énol ou une fonction cétone, on doit aboutir aux structures (X) ou (XI) dont les pourcentages en carbone, hydrogène et hydrogène mobile sont assez différents :



(X)

(XI)

(X) Calc. o/o : C, 87,77 ; H, 5,72 ; O, 6,5 ; H mob., 0,41.

(XI) Calc. o/o : C, 88,38 ; H, 6,01 ; O, 5,61 ; H mob., 0,35. — Tr. : C, 86,8 ; H, 5,7 ; O, 6,95 ; H mob., 0,44.

Ces valeurs se rapprochent suffisamment de celles de la formule (X) pour lever toute incertitude.

Le spectre d'absorption pris par la méthode des figures de Hartley corrigées est d'allure anthracénique, avec des bandes d'absorption situées sensiblement aux mêmes positions que celles des esters de l'acide (VI).

Le bromure de phénylmagnésium a été condensé également sur les esters éthylique et benzylique (rendement de 45 o/o environ). On obtient le même corps. F. inst. = 229°.

§ II. — **Action de l'acide chlorhydrique en l'absence d'alcools sur le phényl-9 furyl-10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (III) et son dérivé monométhylé (IV). (Phéno-9′ anthranyl)-2 hydroxy-5 furanne.**

On a étudié au paragraphe précédent l'action de l'acide chlorhydrique en présence d'alcools sur le quinol mésophényléfurylé (III) et son éther monométhylé (IV). On a pu constater que ces deux quinols se transformaient en esters du (phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oïque (VI), correspondant à l'alcool au sein duquel se fait la réaction.

Par contre, l'acide chlorhydrique aqueux en l'absence d'alcools, dans un solvant tel que l'éther ou le benzène, ne provoque pas l'ouverture du cycle furannique ([29]). C'est ainsi que le diquinol mésophényléfurylé (III) traité par l'acide chlorhydrique en l'absence d'alcools ne conduit pas à l'acide (VI) comme on aurait pu s'y attendre, mais au (phéno-9′ anthranyl)-2 hydroxy-5 furanne (XII*a*), en relation de tautomérie avec le (phéno-9′ anthranyl)-2 céto-5 dihydro-4.5 furanne (XII*b*), correspondant à la forme lactonique de l'hydroxyfuranne. Il n'y a donc pas eu, comme cela fut observé en présence d'alcools, ouverture du cycle furannique. Il est à remarquer, cependant, que si l'on opère avec les diéthers-oxydes méthylique et éthylique (XIII) et (XIV) du diquinol, on obtient, dans les mêmes conditions, presque exclusivement les esters méthylique et éthylique de l'acide (VI) ; les alcoxyles des diéthers-oxydes jouent donc le même rôle que ceux qui sont apportés par l'alcool au sein duquel se faisaient les réactions décrites antérieurement. Comme prévu, avec le monoéther-oxyde méthylique (IV), on obtient un mélange de l'ester méthylique de l'acide (VI) et du composé furannique (XII*a*, *b*).

Les structures (XII*a*, *b*) proposées pour ce dernier corps se justifient par les résultats suivants :

Le spectre d'absorption pris par la méthode des figures de Hartley corrigées ([14]), est d'allure anthracénique.

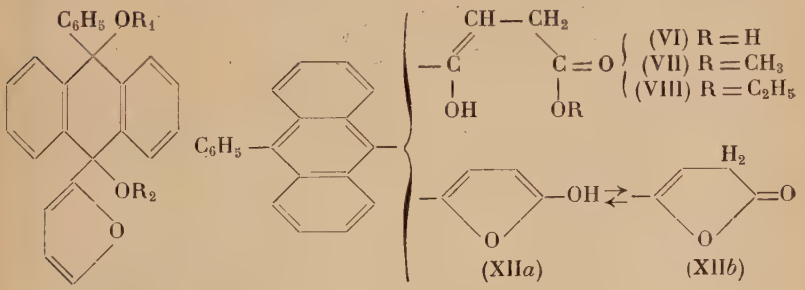
L'anhydride chromique oxyde le produit étudié en hydroxyphényl-anthrone (II) avec de bons rendements ; on peut donc en conclure à l'absence de tout substituant sur les noyaux benzénique et anthracénique.

L'analyse centésimale du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène indique la présence de deux atomes d'oxygène dans la molécule $C_{24}H_{16}O_2$. Le dosage des hygrogènes mobiles, effectué quatre fois sur des échantillons variés (méthode de Zérewitinoff), donne o,8 atome d'hydrogène mobile par molécule, résultat qui peut s'interpréter par la cétonisation partielle de l'hydroxyfuranne. Une preuve plus déci-

([29]) A. Etienne et R. Brisson, *C. R. Ac. Sc.*, 1948, 227, 288.

sive de l'existence de cette forme lactone, en équilibre, est fournie par la cyclisation, avec élimination d'eau, au moyen du bisulfate de potassium, de l'acide β-γ énolique (VI) en le dérivé (XII*a*, *b*) lui-même. Inversement, on peut passer de ce dernier à l'acide (VI) par ouverture de l'hétérocycle. Ainsi la potasse éthylique et les alcools méthylique ou éthylique en présence d'acide chlorhydrique et *à l'ébullition* du solvant transforment le dérivé hydroxyfurannique en le sel de potassium et en les esters de l'acide (VI). Ces esters sont précisément les mêmes que ceux qui ont été obtenus antérieurement à partir du diquinol (III) avec les alcools méthylique et éthylique en présence d'acide chlorhydrique *à froid*. Dans cette dernière réaction, il ne nous paraît pas possible cependant d'envisager la formation transitoire du dérivé furannique (XII*a*, *b*) puis la scission ultérieure de l'hétérocycle, car on a constaté que l'attaque du noyau exigeait un chauffage au reflux de l'alcool, et n'avait lieu *à froid* que très lentement.

Cette interprétation est donnée sous réserve de justifications ultérieures :



(III) $R_1 = R_2 = H$
(IV) $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$
(XIII) $R_1 = R_2 = CH_3$
(XIV) $R_1 = R_2 = C_2H_5$
(XV) $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_2H_5$

Partie expérimentale.

(Phéno-9′ anthranyl)-2 hydroxy-5 furanne (XII*a*, *b*) : $C_{24}H_{16}O_2$. — Ce produit est préparé par action de l'acide chlorhydrique sur le quinol mésophénylefurylé dihydroxylé (III) en solution dans l'éther débarrassé d'alcool.

1 g. de quinol (III) est dissous dans 40 cm³ d'éther anhydre ; après avoir ajouté 3 à 4 gouttes d'HCl pur 10N, on observe au bout d'un certain temps le dépôt d'un produit jaune cristallin ; on chasse l'éther

sous vide et on recristallise dans 60 à 70 cm³ d'acétate d'éthyle. Poids 0,635 g. (rendement : 64 o/o). Prismes jaune pâle (acétate d'éthyle). F. inst. = 248°. Très peu soluble dans les solvants usuels, un peu plus soluble dans le dioxane.

Anal. : Calc. o/o : C, 85,69 ; H, 4,79 ; O, 9,52 ; H mob., 0,30. — Tr. : C, 85,2 ; H, 4,9 ; O, 9,6 ; H mob., 0,25-0,26.

Les chiffres un peu faibles trouvés pour l'hydrogène mobile sont interprétés par une cétonisation partielle.

a) *Spectre dans l'U. V.* — Les bandes d'absorption sont situées dans les mêmes positions que celles du diphénylanthracène (tableau II).

Tableau II

Produits étudiés (solution dans l'éthanol à 0,5 g. par litre)	Longueurs d'onde des bandes d'absorption					
Mésodiphényl-anthracène .	3 930 Å	3 720 Å	3 530 Å	3 360 Å	3 220 Å	2 560 Å
Produit (XII *ab*) .	3 930	3 730	3 550	3 390	3 230	2 570

b) *Oxydation chromique.* — On dissout 0,1 g. de produit et 0,2 g. d'anhydride chromique dans 8 cm³ d'acide acétique ; on chauffe 10 minutes à 80° et l'on précipite par l'eau l'hydroxyphénylanthrone (rendement : 72 o/o) F. inst. = 214°-215° (acide acétique). F. du mélange avec un échantillon authentique : 215°.

c) *Transformation en acide* (VI). — On porte au reflux dans l'éthanol (4 cm³), 0,6 g. de produit (XII*a*, *b*) mélangés intimement à 0,45 g. de potasse pulvérisée ; une intense coloration rouge apparaît aussitôt. Le précipité traité par l'acide acétique à 2 o/o se transforme en (phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oïque (VI) qui est recristallisé dans le chloroforme : F. inst. = 217°. F. du mélange avec le produit obtenu par saponification des esters préparés précédemment : 217° (voir p. 330).

d) *Transformation en esters de l'acide* (VI). — On maintient une heure à l'ébullition 50 mg. de produit (XII*a*, *b*) dans 15 cm³ de méthanol chlorhydrique et on chasse un peu d'alcool. Le précipité (rendement : 60 o/o, F. inst. = 169°) est identifié à l'ester méthylique de l'acide (VI). F. du mélange avec le produit (VII) préparé à partir

des quinols (III) ou (IV) : 169°. A froid, la réaction se fait beaucoup plus lentement, étant donnée la très faible solubilité du phénanthranyl-2 hydroxy-5 furanne dans le méthanol.

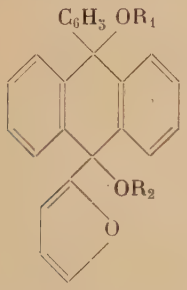
L'alcool éthylique, dans des conditions analogues, fournit un produit jaune, F. inst. = 135° (rendement : 75 o/o). F. du mélange avec l'ester éthylique (VIII) obtenu à partir des quinols (III) ou (IV) : 135°.

§ III. — **Ethers vrais du quinol mésophényléfurylé dihydroxylé (III) et de son éther monométhylé (IV). Phényl-9 furyl-10 dialcoxy-9.10 dihydro-9.10 anthracènes.**

Les éthers vrais méthylés et éthylés des quinols (III) et (IV) ont été préparés par action des iodures de méthyle et d'éthyle sur ces quinols en présence de potasse pulvérisée.

Le quinol monométhylé (IV) est soluble dans l'iodure de méthyle, mais peu soluble dans l'iodure d'éthyle; le quinol dihydroxylé (III) est peu soluble dans l'iodure de méthyle et d'éthyle. Malgré cela, la réaction se produit au bout de plusieurs jours, voire plusieurs semaines, en agitant en présence de billes de verre ([25]). La vitesse de réaction augmente à chaud, mais on risque d'avoir des résinifications.

L'iodure de méthyle donne avec le quinol dihydroxylé (III) un seul corps répondant à la formule du phényl-9 furyl-10 diméthoxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (XIII). Il donne avec le quinol monométhylé (IV) deux corps répondant à cette même formule (XIII) que l'on peut considérer comme les isomères stéréochimiques cis et trans. Par contre, l'iodure d'éthyle ne conduit avec le quinol monométhylé (IV) qu'à un seul dérivé, le phényl-9 méthoxy-9 furyl-10 éthoxy-10 dihydro-9.10 anthracène (XV) alors que le même réactif donne avec le quinol dihydroxylé (III) les deux isomères du phényl-9 furyl-10 diéthoxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (XIV).



(III) $R_1 = R_2 = H$
(IV) $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$
(XIII) $R_1 = R_2 = CH_3$
(XIV) $R_1 = R_2 = C_2H_5$
(XV) $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_2H_5$.

Tous ces éthers possèdent des spectres dans l'ultra-violet comparables à ceux des quinols (figures de Hartley corrigées).

Ils ont la propriété de donner des transpositions analogues sous l'influence de l'acide chlorhydrique. C'est ainsi que le quinol dimé-

thoxylé (XIII) dissous dans le méthanol chlorhydrique conduit au (phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oate de méthyle (VII). Dans le benzène ou l'éther anhydre contenant de l'acide chlorhydrique, donc en l'absence d'alcools, les quinols diméthoxylé (XIII) et diéthoxylé (XIV) donnent respectivement le (phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oate de méthyle (VII) et d'éthyle (VIII). Il semble donc que les anions méthoxyle ou éthoxyle, qui proviennent de la scission des groupements OCH_3 ou OC_2H_5 de la molécule, sont utilisés au cours de la transposition, de la même façon que s'ils avaient été introduits par le solvant (méthanol ou éthanol).

Si la méthylation par l'iodure de méthyle est effectuée en présence de méthanol, mais sans potasse, on aboutit au (phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oate de méthyle (VII); il y a probablement réaction de l'iodure de méthyle sur le méthanol avec formation d'acide iodhydrique suivant l'équation d'équilibre (*) :

$$CH_3I + H-O-CH_3 \rightleftarrows HI + CH_3-O-CH_3.$$

L'acide iodhydrique formé provoquerait, en présence de méthanol, la transposition du quinol en ester méthylique (VII).

Partie expérimentale.

Phényl-9 furyl-10 diméthoxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (XIII) : $C_{26}H_{22}O_3$. — Dans un flacon rodé, on introduit 1 g. de quinol mésophényléfurylé monométhoxylé (IV), 1 g. de potasse finement pulvérisée, 1 g. d'iodure de méthyle et quelques billes de verre. On agite plusieurs heures sur une secoueuse, on chasse l'iodure de méthyle en excès et on lave à l'eau. Le produit brut obtenu avec un rendement quantitatif est recristallisé dans le minimum d'acétate d'éthyle (15 à 20 cm³). Prismes rectangulaires incolores, F. inst. = 249°, après trois recristallisations (rendement : 15 à 20 o/o).

On chasse l'acétate d'éthyle et recristallise le résidu dans le méthanol. On sépare ainsi un second isomère, F. inst. = 188°, après trois recristallisations (rendement : 30 o/o).

Anal : Calc. o/o : C, 81,65 ; H, 5,79 ; H mob., o. — Tr. (Isomère F. 249°) : C, 81,5 ; H, 5,7 ; H mob., o. (Isomère F. 188°) : C, 80,9 ; H, 5,6; H mob., o.

La même réaction de méthylation effectuée dans des conditions identiques sur le quinol mésophényléfurylé dihydroxylé (III) ne donne que l'isomère fondant à 249°.

(*) Cette réaction avait déjà été observée par Etienne [30] au cours d'essais de préparation d'iodométhylates de bases tertiaires par l'iodure de méthyle en présence d'alcool.

[30] A. Etienne, *Ann. Chim.*, 1946 [12], **1**, 35.

Action de l'acide chlorhydrique. — 10 mg. du dérivé F. : 249° sont chauffés 20 minutes au reflux dans 2 cm³ de méthanol chlorhydrique 3N. La transformation est complète en (phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oate de méthyle (VII). F. inst. = 169°, F. du mélange avec un échantillon authentique : 169°.

On peut remplacer le méthanol chlorhydrique par du benzène dans lequel a barboté du gaz chlorhydrique ; après quelques minutes de reflux, on retrouve l'ester méthylique (VII) identifié par le point de fusion du mélange avec un échantillon pur.

Action de l'iodure de méthyle sur le quinol mésophényléfurylé monométhoxylé (IV) *en l'absence d'agent alcalin.* — 0,1 g. de quinol (IV) sont dissous dans l'iodure de méthyle en excès ; on ajoute quelques gouttes de méthanol et on laisse en contact, à froid, pendant plusieurs jours. Il se dépose peu à peu des cristaux jaunes, F. inst. = 169° ; F. du mélange avec un échantillon pur d'ester méthylique (VII) sans dépression. La même réaction se fait plus rapidement en chauffant la solution à 70° pendant une heure et demie en tube scellé.

Phényl-9 méthoxy-9 furyl-10 éthoxy-10 dihydro-9.10 anthracène (XV) : $C_{27}H_{24}O_3$. — On agite sur une secoueuse pendant plusieurs jours et à froid un flacon bouché émeri contenant 1 g. de quinol mésophényléfurylé monométhoxylé (IV), 1 g. de potasse pulvérisée et 1 g. d'iodure d'éthyle, avec quelques billes de verre. La réaction terminée, on chasse l'iodure en excès et on lave à l'eau : l'insoluble, obtenu avec un rendement quantitatif, est recristallisé dans 50 cm³ d'éthanol. Prismes incolores, F. inst. = 189° (rendement : 65 o/o).

Anal. : Calc. o/o : C, 81,79 ; H, 6,10 ; H mob., o. — Tr. : C, 81,7 ; H, 6,0 ; H mob., o.

Phényl-9 furyl-10 diéthoxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (XIV) : $C_{28}H_{26}O_3$. — La même technique d'éthylation appliquée au quinol mésophényléfurylé dihydroxylé (III) (1 g.) conduit à deux isomères. Le produit brut, obtenu avec un rendement quantitatif, est repris par 90 cm³ d'éthanol bouillant qui laissent déposer par refroidissement un produit qu'on recristallise dans l'acétate d'éthyle : F. inst. = 246°. L'alcool est chassé complètement de la solution et le résidu cristallisé dans ce solvant. Prismes rectangulaires incolores solvatés. F. inst. = 186° (désolvaté).

Anal. : Calc. o/o : C, 81,92 ; H, 6,38 ; H mob., o. — Tr. : (Isomère F. 246°) : C, 81,9 ; H, 6,3 ; H mob., o ; (Isomère F. 186°) : C, 81,9 ; H, 5,8 ; H mob., o.

Action de l'acide chlorhydrique. — Ce dérivé, dissous dans le benzène anhydre auquel on a ajouté quelques gouttes de benzène saturé d'acide chlorhydrique, donne le (phéno-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oate d'éthyle (VIII), identifié après recristallisation dans l'alcool éthylique par l'épreuve du point de fusion du mélange.

CHAPITRE III

MÉSO DI α-FURYL DIHYDROXY DIHYDRO ANTHRACÈNE ÉTHERS VRAIS ET PRODUITS DE TRANSPOSITION PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Le di α-furyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (III) s'obtient facilement par condensation du bromure de furylmagnésium sur l'anthraquinone, à condition d'utiliser la technique déjà décrite pour les réactions avec des produits peu solubles ([25]). La préparation du di α-furyl-9.10 anthracène (I) méritait donc d'être étudiée par la méthode classique de réduction de ce diquinol (III) (zinc, iodure de potassium et hypophosphite de sodium en milieu acétique). Comme on pouvait s'y attendre, l'instabilité du noyau furannique vis-à-vis des acides a rendu vaine toute tentative dans ce sens ; j'ai alors cherché à appliquer la méthode de réduction de Bachmann et Chemerda ([4]) au dérivé diméthylé de ce diquinol. Or, comme avec le dérivé mésophényléfurylé du même type (II), le méthanol en présence d'acide chlorhydrique conduit à un corps différent de l'éther vrai, obtenu par action de l'iodure de méthyle en présence de potasse pulvérisée. Les alcools éthylique et benzylique, toujours en présence d'acide chlorhydrique, donnent une réaction du même genre ([31]).

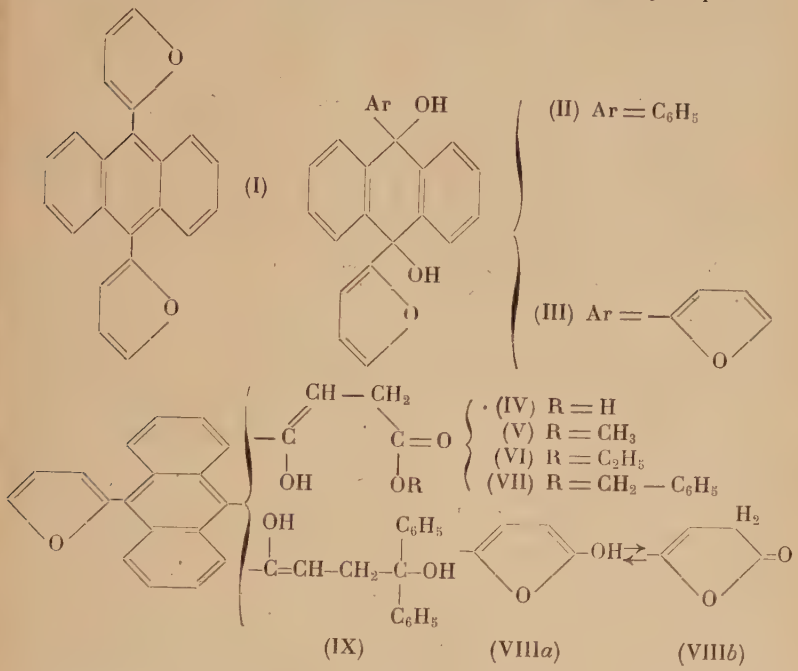
Tous ces corps obtenus par action d'un alcool en présence d'acide chlorhydrique sont jaunes et ont un spectre U. V. d'allure anthracénique.

D'après les résultats obtenus, et par analogie avec les phénomènes observés avec les quinols mésophényléfurylés, on admet qu'il y a ouverture d'un seul noyau furannique et formation d'esters de l'(α-furo-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oïque (IV). Ici un seul des deux noyaux furanniques se trouverait attaqué, l'autre noyau acquérant une plus grande stabilité aux hydracides dans un système purement anthracénique.

Si l'on fait agir l'acide chlorhydrique sur le quinol (III) en solution

([31]) R. Brisson, *C. R. Ac. Sc.*, 1948, **227**, 1103.

éthérée, sans alcool, l'un des deux noyaux furanniques n'est également pas attaqué, mais l'autre est transformé, comme dans le cas du diquinol mésophényléfurylé (II), en une lactone ou plutôt en sa forme tautomère hydroxyfurannique, avec apparition de la structure anthracénique ; il se forme alors l'(α-furo-9′ anthranyl)-2 hydroxy-5 furanne (VIII*a*, *b*). Par action ultérieure de l'acide chlorhydrique en présence d'alcools, ce produit donne par ouverture de la lactone éthylénique les mêmes esters de l'acide (IV), déjà obtenus à partir du diquinol mésodifurylé (III) traité par les alcools chlorhydriques :



La description des faits expérimentaux qui ont abouti à imaginer ces structures fait l'objet du présent chapitre.

§ I. — Action de l'acide chlorhydrique sur le di α-furyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène.

Les réactions étant différentes selon que l'on opère en présence ou en l'absence d'alcools, nous distinguerons deux alinéas :

1° *Réaction en présence d'alcools.* — Les alcools méthylique, éthylique et benzylique en présence d'acide chlorhydrique aqueux

conduisent à des produits jaunes qui sont les esters d'un acide β-γ énolique, le (furo-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oïque (IV), correspondant à l'alcool au sein duquel s'est faite la réaction.

Les structures proposées s'accordent avec l'analyse centésimale et fonctionnelle (un hydrogène mobile et un alcoxyle pour les esters, deux hydrogènes mobiles pour l'acide) et avec les spectres d'absorption U. V., d'allure anthracénique.

L'anhydride chromique oxyde les restes en méso et donne de l'anthraquinone avec des rendements presque quantitatifs.

Enfin, les formules admises peuvent expliquer d'autres propriétés chimiques, analogues à celles déjà vues dans le cas des dérivés phénoanthranylés : saponification des esters en l'acide (IV), retour inverse de l'acide (IV) à chacun des trois éthers-sels, alcoolyse. L'action des magnésiens s'accorde également avec l'existence d'une fonction ester d'acide β-γ énolique ; ainsi, le bromure de phénylmagnésium donne avec les esters considérés un seul et même corps, le (furo-9′ anthranyl)-4 diphényl-1.1 butène-3 diol-1.4 (IX), analogue au dérivé phénoanthranylé déjà signalé (chap. II, p. 331).

2° *Réaction en l'absence d'alcools.* — Si la réaction est effectuée dans l'éther chlorhydrique, sans alcool, on aboutit au (furo-9′ anthranyl)-2 hydroxy-5 furanne (VIII*a*), tautomère avec la forme lactonique (VIII*b*). Cette structure est en accord avec l'analyse centésimale et fonctionnelle ; cependant, comme pour le dérivé phénoanthranylé correspondant, le dosage des hydrogènes mobiles indique un peu moins d'un hydrogène mobile par molécule. On explique ce résultat par une cétonisation partielle de la forme hydroxylée (VIII*a* ⇄ VIII*b*).

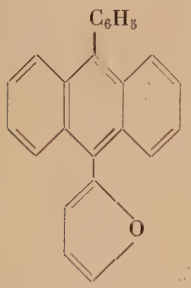
Le spectre U. V. est d'allure anthracénique et l'oxydation chromique provoque le départ des restes en méso avec formation d'anthraquinone.

Enfin, les alcalis et les alcools chlorhydriques à l'ébullition transforment le (furo-9′ anthranyl)-2 hydroxy-5 furanne (VIII*a*, *b*) en sel alcalin et esters du (furo-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oïque (IV). Mais dans ce cas l'action du bisulfate de potassium sur cet acide (IV) n'a pas conduit au produit attendu (VIII*b*) par suite d'une résinification importante. Malgré cela, on peut, par analogie avec les phénomènes observés pour l'acide mésophénylé correspondant, admettre la transformation de l'acide (IV) en lactone (voir partie expérimentale).

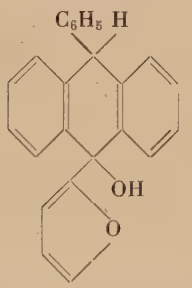
Remarque. — Dans tous ces corps, il n'a pas été possible de mettre en évidence par une réaction spécifique la présence du noyau furannique inattaqué. L'addition diénique avec l'imide maléique n'a donné aucun résultat (l'anhydride maléique n'a pas été essayé à cause d'une combinaison toujours possible des carbonyles sur l'hydroxyle énolique de la molécule). Cependant, l'attaque d'un seul des deux noyaux

furanniques en méso de la molécule du diquinol (III) est parfaitement admissible. Les deux oxhydryles en méso sont manifestement très mobiles et, après leur départ, le système tend à se réarranger avec attaque d'un seul noyau furannique pour aboutir à une structure plus stable, à grande énergie de résonance, en l'espèce la structure anthracénique. La stabilité du cycle furannique présent dans la nouvelle molécule est à rapprocher de la résistance aux acides du noyau d'autres dérivés furanniques α-substitués.

On peut citer spécialement l'exemple similaire du phényl-9 furyl-10 anthracène (XI) : ce produit, étudié au chapitre suivant, est obtenu



(XI)



(XII)

en déshydratant le phényl-9 furyl-10 hydroxy-10 dihydro-9.10 anthracène (XII) par l'acide chlorhydrique, avec ou sans alcool et à froid. Il n'y a pas dans ce cas attaque de l'hétérocycle. Toutefois, il est probable que la scission pourrait avoir lieu dans des conditions plus rudes utilisées quelquefois pour d'autres dérivés furanniques, acide chlorhydrique concentré à chaud par exemple.

Partie expérimentale.

Di α-furyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (III) : $C_{22}H_{16}O_4$. — Ce quinol est préparé par condensation dans le benzène anhydre du bromure de furylmagnésium sur l'anthraquinone.

Dans un flacon rodé de 250 cm³, on prépare le magnésien du bromofuranne, selon la technique indiquée au chapitre précédent, à partir de 15 g. de bromofuranne, 2,4 g. de magnésium et 40 cm³ d'éther anhydre. Après 4 à 6 heures d'agitation, on introduit une suspension de 4 g. d'anthraquinone dans 100 cm³ de benzène anhydre ; la liqueur benzénique jaune présente alors une fluorescence verte qui disparaît après une douzaine d'heures d'agitation. On décompose par 200 cm³ d'une solution aqueuse glacée à 10 o/o de chlorure d'ammonium ; on sèche la couche benzénique sur sulfate de soude et on chasse le solvant sous vide. Un lavage à l'éther laisse insoluble l'anthraquinone n'ayant pas réagi, et la solution éthérée

donne après évaporation un résidu de quinol qu'on recristallise dans le benzène ou l'acétone. Rendement : 50 o/o. Prismes incolores (benzène). F. inst. = 213°.

Anal. : Calc. o/o : C, 76,73 ; H, 4,68 ; H mob., 0,58. — Tr. : C, 76,4 ; H, 4,8 ; H mob., 0,56.

(α-FURO-9′ ANTHRANYL)-4 BUTÈNE-3 OL-4 OATE DE MÉTHYLE (V) : $C_{23}H_{18}O_4$. — La préparation de ce produit est analogue à celle du dérivé mésophényléfurylé étudié au chapitre précédent.

2 g. de quinol mésodifurylé (III) sont dissous dans 20 cm³ d'éther anhydre et 10 cm³ de méthanol ; on ajoute 3 à 4 gouttes d'HCl pur 10N et on laisse reposer une heure ; on chasse les solvants sous vide ($t < 40°$) et on recristallise le résidu dans l'acétate d'éthyle (rendement : 60 o/o). Prismes jaunes (acétate d'éthyle). F. inst. = 144°.

Anal. : Calc. o/o : C, 77,08 ; H, 5,06 ; H mob., 0,28 ; OCH_3, 8,6. — Tr. : C, 77,5 ; H, 5,1 ; H mob., 0,26 ; OCH_3, 9,5.

a) *Spectre dans l'U.-V.* — Le spectre dans l'U.-V. (figures de Hartley corrigées) révèle la structure anthracénique de ce produit.

TABLEAU III

Produits étudiés (solution à 0,5 g. par litre dans l'éthanol)	Longueurs d'onde des bandes d'absorption					
Mésodiphényl-anthracène .	3 930 Å	3 720 Å	3 530 Å	3 360 Å	3 220 Å	2 560 Å
Ester méthylique (V) .	3 930	3 730	3 530	3 370	—	2 600
Ester éthylique (VI). .	3 940	3 730	3 530	3 380	—	2 600

(Les longueurs d'onde non indiquées correspondent à des bandes trop faibles pour pouvoir repérer leur maximum avec exactitude).

b) *Oxydation chromique.* — 50 mg. de produit (V) sont chauffés pendant 30 minutes à l'ébullition dans 5 cm³ d'acide acétique contenant 0,3 g. d'anhydride chromique. On précipite par l'eau un produit jaune F. inst. = 280° qui est identifié à l'anthraquinone (F. inst. du mélange avec un échantillon pur sans dépression, sublimation du produit, cuve rouge avec l'hydrosulfite de soude en solution alcaline à température ambiante). Le rendement est quantitatif.

c) *Alcoolyse.* — Chauffé 2 heures au reflux dans l'éthanol chlorhydrique, l'ester méthylique (V) se transforme intégralement en ester éthylique (VI). F. inst. = 124° (F. inst. du mélange avec un échantillon pur : 124°).

(α-FURO-9′ ANTHRANYL)-4 BUTÈNE-3 OL-4 OATE D'ÉTHYLE (VI) : $C_{24}H_{20}O_4$. — 1 g. de quinol (III) est dissous dans 10 cm³ d'éther anhydre et 5 cm³ d'éthanol ; on ajoute 2 à 3 gouttes d'HCl pur. Après 1 heure, les solvants sont chassés sous vide jusqu'à cristallisation du produit brut (rendement : 60 o/o). Prismes jaunes (alcool). F. inst. = 124°.

Anal. : Calc. o/o : C, 77,40 ; H, 5,4 ; H mob. 0,27 ; OC_2H_5, 8,3. — Tr. : C, 77,5 ; H, 5,4 ; H mob., 0,28 ; OC_2H_5, 9,4.

(Le pourcentage en éthoxyle est calculé en OCH_3 o/o).

a) *Spectre dans l'U.-V.* — Il révèle la structure anthracénique du produit (tableau III).

b) *Oxydation chromique.* — 76 mg. de produit sont introduits avec 0,3 g. d'anhydride chromique dans 5 cm³ d'acide acétique ; après 10 minutes d'ébullition, on précipite par l'eau 30 mg. d'anthraquinone identifiée par les procédés habituels (rendement : 70 o/o).

c) *Alcoolyse.* — Après 2 heures d'ébullition dans le méthanol chlorhydrique, il y a transformation quantitative en ester méthylique. F. inst. = 144°, identifié par l'épreuve du mélange.

(α-FURO-9′ ANTHRANYL)-4 BUTÈNE-3 OL-4 OATE DE BENZYLE (VII) : $C_{29}H_{22}O_4$. — On dissout 0,3 g. de quinol (III) dans 15 cm³ d'éther anhydre et 0,5 g. d'alcool benzylique. Après 30 minutes, on chasse un peu d'éther et on recristallise à 0° un produit légèrement jaune (rendement : 40 o/o). Soluble dans l'acétone, le benzène et l'acétate d'éthyle. L'alcool éthylique et l'éther ordinaire conviennent pour la recristallisation. Aiguilles jaune pâle (éther) : F. inst. = 120°.

Anal. : Calc. o/o : C, 80,16 ; H. 5,10. — Tr. : C, 80,9 ; H, 5,0.

(α-FURO-9′ ANTHRANYL)-4 BUTÈNE-3 OL-4 OÏQUE (IV) : $C_{22}H_{16}O_4$. — Le sel de potassium de cet acide est préparé à partir de l'un quelconque des trois esters méthylique, éthylique ou benzylique que l'on saponifie par la potasse pulvérisée ; on traite ensuite par l'acide acétique dilué pour obtenir l'acide lui-même.

On dissout 1 g. d'ester méthylique (V) dans 30 cm³ d'éthanol et on ajoute 0,7 g. de potasse pulvérisée ; on maintient 1 heure au reflux, on chasse le solvant sous vide, et on reprend le résidu par une solution aqueuse à 10 o/o d'acide acétique (rendement : 76 o/o). Prismes jaunes (acétate d'éthyle). F. inst. = 224°, très soluble dans l'acétone.

Anal. : Calc. o/o : C, 76,73 ; H, 4,68 ; H mob., 0,58. — Tr. : C, 76,4 ; H, 4,6 ; H mob., 0,62.

Poids moléculaire déterminé par titrimétrie en présence de phénolphtaléine : Calc. : 344. — Tr. 348.

Action des alcools en présence d'acide chlorhydrique. — Après 1 heure d'ébullition dans les alcools méthylique et éthylique contenant une trace d'HCl, on retrouve les esters correspondants (V) et (VI), fondant respectivement à 144° et 124°, sans dépression avec des échantillons purs.

Action du bisulfate de potassium. — Il n'a pas été possible d'isoler un corps cristallisé à partir du produit résineux obtenu par fusion d'un mélange d'acide (IV) et de bisulfate de potassium. Cependant, il est probable que la cyclisation se produise : en effet, si l'on broie ensemble quelques milligrammes d'acide et une quantité à peu près égale de potasse, une goutte d'éthanol versée sur ce mélange ne développe immédiatement aucune coloration ; par contre, si l'on remplace l'acide par son produit brut de réaction avec le bisulfate lavé avec un peu d'éther, une coloration rouge apparaît aussitôt. Or, le (furo-9′ anthranyl)-2 hydroxy-5 furanne (VIII*a*, *b*), dont la forme tautomère lactonique dérive de l'acide (IV) par déshydratation, donne aussi cette couleur rouge immédiatement avec la potasse. Ce résultat ne permet pas de conclure nettement à la lactonisation de l'acide, mais par analogie avec le même phénomène observé avec l'acide mésophényléfurylé correspondant, on peut considérer cette réaction comme vraisemblable.

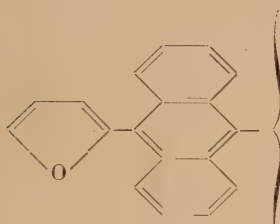
Remarque. — Si la réaction est conduite avec précautions, on parvient à séparer des résines un produit jaune fondant à des températures variables, mais toujours comprises entre 180° et 220°, ce qui laisse supposer une réaction incomplète (le produit final (VIII*a*, *b*) fond à 184°).

(α-FURO-9′ ANTHRANYL)-4 DIPHÉNYL-1.1 BUTÈNE-3 DIOL-1-4 (IX) : $C_{34}H_{26}O_3$. — Comme son analogue mésophénylé, l'ester méthylique (V) se condense sur le bromure de phénylmagnésium en donnant naissance au composé (IX).

50 mg. d'ester (V) dissous dans 3 cm³ de benzène anhydre sont ajoutés à une solution de Grignard préparée à partir de 0,28 g. de bromobenzène, 40 mg. de magnésium et 1,2 cm³ d'éther anhydre, ce qui correspond sensiblement à quatre fois la quantité théorique de magnésien. Après 12 heures de contact, à froid, on décompose par une solution aqueuse glacée de chlorure d'ammonium et le produit brut obtenu après les traitements ordinaires est recristallisé dans le benzène (rendement : 45 o/o). Aiguilles jaune pâle (benzène). F. inst. = 205°.

Les résultats d'analyse permettent d'attribuer au corps obtenu la formule (IX) provenant de la réaction de la forme énolique de l'ester plutôt que la formule (X) provenant de la réaction sous la forme cétonique.

Anal. : Calc. o/o [formule (IX)] : C, 84,62 ; H, 5,43 ; H mob., o,42 ; [formule (X)] : C, 85,08 ; H, 5,75 ; H mob., o,36. — Tr. : C, 84,5 ; H, 5,4 ; H mob., o,46.



$$-C(OH)=CH-CH_2-C(OH)(C_6H_5)-C_6H_5 \quad (IX)$$

$$-CH(OH)-CH_2-CH_2-C(OH)(C_6H_5)-C_6H_5 \quad (X)$$

(α-FURO-9′ ANTHRANYL)-2 HYDROXY-5 FURANNE (VIII*a*, *b*) : $C_{22}H_{14}O_3$. — 1 g. de quinol (III) est dissous dans 40 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 3 à 4 gouttes d'HCl pur 10N et on laisse reposer 1 heure. On évapore l'éther et on recristallise le produit brut dans le tétrachlorure de carbone (rendement : 70 o/o). Cristaux jaunes solvatés, F. inst. = 168°. Très soluble dans le benzène, l'acétone et l'acétate d'éthyle, on peut le recristalliser dans l'alcool éthylique lorsque l'acide chlorhydrique est complètement éliminé, afin d'éviter la formation d'ester éthylique (VI). Losanges jaune foncé dans l'alcool. F. inst. = 184° (sans solvant).

Anal. : Calc. o/o : C, 80,96 ; H, 4,32 ; H mob., o,30. — Tr. : C, 80,8 ; H, 4,3 ; H mob., o,26.

a) *Spectre dans l'U.-V.* — Les bandes d'absorption occupent une position voisine de celles du diphénylanthracène (tableau IV).

TABLEAU IV

Produits étudiés (solution à o,5 g. par litre dans l'éthanol)	Longueurs d'onde des bandes d'absorption					
Mésodiphényl-anthracène .	3 930 Å	3 720 Å	3 530 Å	3 360 Å	3 220 Å	2 560 Å
Produit (VIII *ab*). . .	3 910	3 720	3 550	3 370	—	2 560

b) *Oxydation chromique.* — 50 mg. de produit sont dissous dans 3 cm³ d'acide acétique et additionnés de 150 mg. d'anhydride chromique. On maintient 30 minutes à l'ébullition et on précipite par l'eau l'anthraquinone qui est identifiée par les procédés habituels (rendement : 90 o/o).

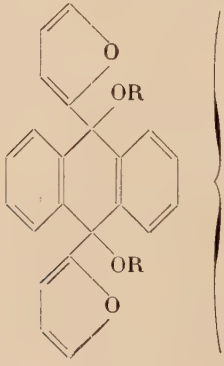
c) *Transformation en acide* (IV). — On maintient une demi-heure au reflux dans 1 cm³ d'éthanol, 10 mg. de produit (VIII*a*, *b*) mélangés à 20 mg. de potasse pulvérisée. On chasse le solvant sous vide et on reprend le résidu par l'acide acétique à 5 o/o (rendement : 73 o/o). Prismes jaunes (acétate d'éthyle). F. inst. = 224°. F. inst. du mélange avec l'acide (IV) : 224°.

d) *Transformation en esters de l'acide* (IV). — 4,5 mg. de produit solvaté (F. inst. = 168°) sont chauffés au reflux dans 1 cm³ de méthanol chlorhydrique. Après quelques minutes d'ébullition on cristallise par refroidissement 3 mg. d'ester méthylique (V) identifié par l'épreuve du mélange (rendement : 60 o/o). F. inst. = 143°. 4,5 mg. de produit (F. = 168°) traités dans les mêmes conditions en substituant l'éthanol au méthanol donnent 3,8 mg. d'ester éthylique (VI) (rendement : 75 o/o). F. inst. = 117°, F. inst. du mélange avec un échantillon pur : 118°-119°.

§ II. — Ethers vrais du diquinol mésodifurylé dihydroxylé (III) : di α-furyl-9.10 dialcoxy 9.10 dihydro-9.10 anthracènes.

Les dérivés mésoalcoylés du diquinol mésodifurylé (III) se préparent aisément à partir du diquinol par action des iodures d'alcoyle en présence de potasse pulvérisée. Etant donnée l'hétérogénéité du milieu, on a eu recours à la méthode d'agitation en présence de billes de verre, déjà utilisée à plusieurs reprises au cours de ce travail ([25]).

Il faut remarquer qu'on n'a pas observé ici de phénomènes d'isomérie cis-trans pour ces éthers ; il n'a été obtenu qu'un seul isomère du di α-furyl-9.10 diméthoxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (XIII) et du di α-furyl-9.10 diéthoxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (XIV) :



(III) R = H

(XIII) R = CH_3

(XIV) R = C_2H_5

Ces produits incolores possèdent une structure dihydroanthracénique, mise en évidence par le spectre ultra-violet ; ils présentent vis-à-vis de l'acide chlorhydrique la même sensibilité que le quinol (III) qui leur a donné naissance. D'autre part, les essais de réduction par le potassium métallique [méthode de Bachmann et Chemerda (4)] sont restés infructueux.

Lors des préparations faites en présence d'iodure de méthyle et de méthanol, mais sans potasse, la même particularité déjà signalée pour les dérivés analogues mésophényléfurylés s'est manifestée ici : formation du (furo-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oate de méthyle (V), sous l'influence de l'acide iodhydrique qui prend naissance par réaction de l'iodure de méthyle sur le méthanol.

Partie expérimentale.

Di α-furyl-9.10 diméthoxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (XIII) : $C_{24}H_{20}O_4$. — On introduit dans un flacon rodé 1 g. de quinol (III), 1 g. de potasse pulvérisée, de l'iodure de méthyle en excès et quelques billes de verre. On agite à la secoueuse pendant 20 heures et on chasse l'excès d'iodure de méthyle au bain-marie. On lave à l'eau et on recristallise le produit brut dans 70 cm³ d'acétate d'éthyle (rendement : 50 o/o en premier jet). Prismes incolores (acétate d'éthyle). F. inst. = 256°.

Anal. : Calc. o/o : C, 77,40 ; H, 5,4 ; H mob., o. — Tr. : C, 76,6 ; H, 5,4 ; H mob., o.

Action de l'acide chlorhydrique. — Dissous dans le benzène anhydre ou le méthanol contenant des traces d'HCl, quelques milligrammes de produit (XIII) sont transformés après 10 minutes d'ébullition en (furo-9′ anthranyl)-4 butène-3 ol-4 oate de méthyle (V). F. inst. = 144°. F. inst. du mélange avec un échantillon authentique sans dépression.

Action de l'iodure de méthyle à 70° sur le quinol mésodifurylé. — 0,2 g. de quinol (III) et quelques gouttes de méthanol sont chauffés en tube scellé 1 heure à 70°, en présence d'iodure de méthyle. Le produit brut, recristallisé dans l'acétate d'éthyle, fond à 144°. F. inst. du mélange avec l'ester méthylique (V) : 144°.

Action du potassium métallique. — 50 mg. de produit (XIII) sont agités avec 10 mg. de potassium (pulvérisé dans le benzène anhydre), après addition de quelques gouttes d'éther anhydre et de billes de verre. La solution devient rouge, puis noire après plusieurs jours, mais on retrouve toujours le produit de départ inaltéré.

Di α-furyl-9.10 diéthoxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (XIV) : $C_{26}H_{24}O_4$. — On traite le quinol mésodifurylé (III) par l'iodure d'éthyle, selon la technique indiquée pour le dérivé diméthoxylé. La réaction, plus lente, peut durer plusieurs jours à température ambiante. Prismes incolores (benzène). F. inst. = 254° (rendement : 83 o/o pour les deux premiers jets).

Anal. : Calc. o/o : C, 77,97 ; H, 6,04 ; H mob., o. — Tr. : C, 77,65 H, 5,97 ; H mob., o.

CHAPITRE IV

MÉSOPHÉNYL α-FURYL MONOHYDROXY DIHYDRO ANTHRACÈNE ET ÉTHERS VRAIS. PRÉPARATION DU MÉSOPHÉNYL α-FURYLANTHRACÈNE

Le phényl-9 furyl-10 anthracène (I) n'ayant pu être obtenu par réduction du diquinol mésophényléfurylé dihydroxylé (II) ou de son éther monométhylé (III), j'ai envisagé sa préparation à partir du monoquinol mésophényléfurylé monohydroxylé (IV) facilement accessible.

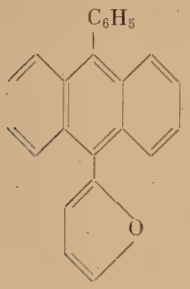
En effet, celui-ci s'obtient à froid avec de bons rendements par condensation du bromure de furylmagnésium sur la phénylanthrone en utilisant la méthode d'agitation par les billes de verre ([25]).

Le comportement de ce monoquinol (IV) vis-à-vis des hydracides est différent de celui des diquinols étudiés auparavant. Ainsi, l'acide chlorhydrique en présence d'alcool méthylique, éthylique, benzylique ou d'éther anhydre donne un produit unique qui est précisément le phényl-9 furyl-10 anthracène (I). La même réaction se produit par chauffage de ce monoquinol (IV) avec un déshydratant tel que le bisulfate de potassium. Il y a donc eu déshydratation par l'acide chlorhydrique au lieu d'une transposition avec, là aussi, apparition de la structure anthracénique ([29]). La déshydratation de monoquinols mésosubstitués en dérivés anthracéniques a déjà été obtenue d'une manière similaire par différents auteurs : c'est ainsi que Barnett et Cook ([32]) ont préparé certains hydrocarbures (mésophénylbutylanthracène, mésophénylbenzylanthracène, etc.), par chauffage des monoquinols dans l'acide acétique additionné d'anhydride acétique, d'acide chlorhydrique ou sulfurique. La déshydratation a pu être

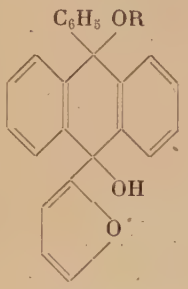
([32]) E. de Barry Barnett, J. W. Cook et J. L. Wiltshire, *J. Chem. Soc.*, 1927, 1729.

aussi réalisée par le potassium ou la potasse pour le quinol méso-diphénylé monohydroxylé [Schlenk et Bergmann ([33]), Haack ([34])] ; elle peut parfois être spontanée par simple chauffage [Krollpfeiffer et Branscheid ([35])].

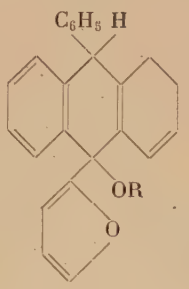
L'acide chlorhydrique provoque donc ici, à froid, le départ d'une molécule d'eau sans modifier le cycle furannique. Le produit auquel j'ai attribué la formule du phényl-9 α-furyl-10 anthracène (I) n'a pas d'hydrogène mobile ; ses solutions sont fortement fluorescentes et son spectre est d'allure anthracénique ; il ne réagit ni avec la potasse, ni avec les alcools chlorhydriques, ni avec le bromure de phénylmagnésium. L'existence du noyau furannique n'a pu être mise directement en évidence par addition diénique à froid, à cause peut-être d'un empêchement stérique dû au voisinage du noyau anthracénique.



(I)



(II) R = H
(III) R = CH_3



(IV) R = H
(V) R = CH_3
(VI) R = C_2H_5

Les éthers vrais méthylé et éthylé, le phényl-9 furyl-10 méthoxy-10 dihydro-9.10 anthracène (V) et le phényl-9 furyl-10 éthoxy-10 dihydro-9.10 anthracène (VI), produits incolores, sont obtenus facilement par action des iodures d'alcoyle correspondants sur le quinol en présence de potasse. Traités en solution éthérée par une trace d'acide chlorhydrique, ils sont transformés également en mésophénylfurylanthracène (I) par perte d'une molécule d'alcool.

L'étude de la photooxydation du phényl-9 furyl-10 anthracène (I) a donné des résultats plutôt décevants, l'irradiation d'une solution sulfocarbonique du produit (I) conduisant à la formation d'une quantité importante de résines. D'après des recherches poursuivies au laboratoire, cette résinification pouvait être imputée à la production de produits acides par photolyse du sulfure de carbone ([36]) ; cepen-

([33]) W. Schlenk et E. Bergmann, *Ann.*, 1928, 463, 174.
([34]) E. Haach, *Ber.*, 1929, 62, 1771.
([35]) F. Krollpfeiffer et F. Branscheid, *Ber.*, 1923, 56, 1617.
([36]) Ch. Dufraisse, A. Etienne et J. Rigaudy, *Bull. Soc. Chim.*, 1948 [5], 15, 804.

dant, le traitement de la liqueur sulfocarbonique par des agents alcalins pendant ou après l'irradiation n'a amené aucun changement dans les phénomènes observés.

La photooxydation n'a pas lieu dans l'éther, mais il semble qu'un mélange de sulfure de carbone et d'éther utilisé comme solvant puisse donner de meilleurs résultats ; on parvient ainsi à isoler des cristaux incolores qui sont probablement ceux du photooxyde attendu. Mais les conditions d'irradiation, qui semblent jouer un rôle important dans les résultats obtenus, sont difficilement reproductibles et une étude systématique de tous les facteurs intervenant dans la photooxydation serait nécessaire. Cette étude n'a pas été entreprise.

Partie expérimentale.

Acide triphényl méthyl *o*-carboxylique (phtaline). — Ce produit a été préparé selon la technique décrite par Baeyer ([22]).

Dans une solution de 28,6 g. de diphénylphtalide dans 80 cm³ d'alcool, on introduit avec précaution 40 g. de soude en pastilles dissoute dans le minimum d'eau. On chauffe au reflux en ajoutant un peu d'eau pour tout dissoudre. L'alcool est chassé complètement de la solution et remplacé par de l'eau en quantité suffisante pour obtenir une solution limpide. On ajoute 25 g. de zinc en poudre et on maintient le reflux jusqu'à ce qu'une prise d'essai, précipitée par l'HCl dilué, donne un produit brut fondant au moins à 155°. On filtre le zinc et on étend le filtrat avec de l'eau avant d'ajouter l'HCl dilué (dilution finale : 0,03N env.). La phtaline précipite en grains blancs très légers ; on essore et on recristallise le produit sec dans l'alcool. F. inst. = 160°-161°. Rendement : 85 à 95 o/o.

Phényl-9 anthrone-10. — Elle a été préparée selon la méthode de Baeyer ([27]), par cyclisation de l'acide triphényl méthyl *o*-carboxylique sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. Dans un ballon de 100 cm³ à col large, on charge 30 g. d'acide sulfurique concentré ($d = 1,84$), puis, après avoir refroidi dans un bain d'eau glacée, 10 g. de phtaline pure pulvérisée. On agite 5 minutes, et on charge à nouveau 5 g. d'acide sulfurique. On porte en 30 minutes la température du bain de 0 à 65° et on ajoute encore 5 g. d'acide. Après refroidissement, on verse sur 300 g. de glace ; on broie et on essore le précipité qui est recristallisé dans l'acétone après lavage à l'eau, au carbonate de soude dilué et à l'alcool. F. inst. = 153°-154°. Litt. : F. = 141°-144° ([27]). Rendement : 65 à 80 o/o.

Phényl-9 furyl-10 hydroxy-10 dihydro-9.10 anthracène (IV) : $C_{24}H_{18}O_2$. — Ce quinol a été préparé par condensation du bro-

mure de furylmagnésium sur la phénylanthrone. Il n'a pas été nécessaire de prendre des précautions spéciales, le quinol étudié s'étant révélé stable à la chaleur.

Dans un flacon bouché émeri de 100 cm³, on prépare un magnésien du bromofuranne à partir de 6 g. de bromofuranne, 0,96 g. de magnésium et 15 cm³ d'éther anhydre. Après 4 heures d'agitation, on introduit 4 g. de phénylanthrone dissoute dans 25 cm³ de benzène tiède. On agite encore 3 à 4 heures et on décompose par une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. La couche benzénique est lavée plusieurs fois avec une solution normale de soude ou de potasse jusqu'à ce que la couche alcaline reste incolore. On lave à l'eau, sèche et évapore sous vide la couche benzénique ($t < 50°$), jusqu'à cristallisation par refroidissement du premier jet (rendement total : 50 o/o). Ce quinol se solvate dans le méthanol et l'éthanol. Prismes incolores (éthanol). F. inst. = 125° ; le produit se resolidifie sur le bloc Maquenne pour fondre ensuite à 169°. Prismes incolores (benzène). F. inst. = 169° (non solvatés).

Anal. (produit désolvaté) : Calc. o/o : C, 85,18 ; H, 5,36 ; H mob., 0,30. — Tr. : C, 84,8 ; H, 5,4 ; H mob., 0,36.

Phényl-9 α-furyl-10 anthracène (I) : $C_{24}H_{16}O$. — On le prépare par déshydratation du quinol (IV), soit par voie sèche au moyen du bisulfate de potassium, soit en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique.

Chauffé sous vide à 250°, ce quinol se sublime sans se déshydrater, mais si on le mélange à du bisulfate de potassium, il se transforme en mésophénylfurylanthracène (I) qui se sublime en cristaux jaunes fondant à 170° (Le point de fusion du mélange avec le quinol (IV) est abaissé de 35° à 40°). Des traces d'HCl transforment le quinol (IV) en solution dans les alcools méthylique, éthylique ou benzylique en ce même produit (I). La préparation indiquée est faite dans l'éthanol qui a l'avantage d'être un bon solvant de recristallisation du mésophénylfurylanthracène (I).

1 g. de quinol (IV) est dissous dans 30 cm³ d'éthanol ; l'addition de 2 à 3 gouttes d'HCl pur 10N provoque l'apparition d'une forte fluorescence bleue. On laisse reposer jusqu'à précipitation d'aiguilles jaunes, F. inst. = 170° (Rendement en 2 jets : 85 à 90 o/o).

Anal. : Calc. o/o : C, 89,97 ; H, 5,03 ; H mob., 0. — Tr. : C, 90,0 ; H, 5,1 ; H mob., 0,1.

Action de la potasse. — 25 mg. de phényl-9 furyl-10 anthracène (I) sont dissous dans quelques centimètres cubes d'une solution alcoolique de potasse. Après 2 heures d'ébullition on retrouve le produit de départ inaltéré.

Action du bromure de phénylmagnésium. — 25 mg. de mésophénylfurylanthracène (I) sont dissous dans 2 cm³ de benzène et ajoutés à une solution éthérée du réactif de Grignard préparé à partir de 40 mg. de magnésium et 0,28 g. de bromobenzène. Après 2 jours de contact à température ambiante, on retrouve le produit de départ inaltéré.

Photooxydation. — Les concentrations des solutions sulfocarboniques de mésophénylfurylanthracène (I) soumises à l'action de la lumière se sont échelonnées de 1/1 000 à 1/10 000 et les durées d'exposition de quelques minutes à plusieurs jours. Dans certains essais, on a agité les liqueurs sulfocarboniques exposées au soleil avec du carbonate ou du bicarbonate de sodium, solide ou en solution aqueuse à 10 o/o. Dans d'autres essais, ce n'est qu'après l'irradiation que le lavage a été effectué avec ces mêmes réactifs. Dans aucun cas, il n'a été possible d'isoler le photooxyde et on retrouve le produit initial souillé d'une quantité plus ou moins importante de résines ou uniquement des résines. Cependant, la photooxydation conduite dans un mélange à parties égales de sulfure de carbone et d'éther a permis, dans des cas favorables, d'obtenir après élimination sous vide des solvants de longues aiguilles incolores qui sont vraisemblablement des cristaux du photooxyde attendu. Ces recherches n'ont pas été poursuivies.

Phényl-9 α-furyl-10 méthoxy-10 dihydro-9.10 anthracène (V) : $C_{25}H_{20}O_2$. — 0,5 g. de quinol (IV) sont mélangés à une quantité égale de potasse pulvérisée et agités à la secoueuse avec quelques billes de verre, en présence d'un excès d'iodure de méthyle. La réaction dure au moins 48 heures ; lorsqu'elle est terminée, on chasse l'iodure de méthyle en excès, on lave à l'eau et on recristallise le produit brut (rendement quantitatif) dans l'acétone ou l'éthanol. Prismes incolores (acétone). F. inst. = 204°.

Anal. : Calc. o/o : C, 85,19 ; H, 5,72 ; H mob., o. — Tr. : C, 84,3 ; H, 5,7 ; H mob., 0,1.

Action de l'acide chlorhydrique. — Traité par une trace d'HCl, l'éther méthylique (V) en solution dans l'éther anhydre ou le méthanol se transforme immédiatement en mésophénylfurylanthracène (I). F. inst. = 170°. F. inst. du mélange avec un échantillon authentique : 170°.

Phényl-9 α-furyl-10 éthoxy-10 dihydro-9.10 anthracène (VI) : $C_{26}H_{22}O_2$. — La préparation est analogue à celle de l'éther méthylique, mais l'iodure d'éthyle étant moins réactif que son homologue inférieur, la réaction dure plusieurs jours.

Prismes incolores (éthanol). F. inst. = 168° (rendement : 50 o/o en premier jet).

Anal. : Calc. o/o : C, 85,21 ; H, 6,05 ; H mob., o. — Tr. : C, 84,4 ; H, 6,3 ; H mob., o.

Action de l'acide chlorhydrique. — L'éther éthylique (VI) dissous dans l'éthanol se transforme immédiatement à l'ébullition en méso-phénylfurylanthracène (I) par introduction d'un agitateur trempé au préalable dans l'HCl pur 10N.

CHAPITRE V

MÉCANISME DES RÉACTIONS DE TRANSPOSITION PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE DES DIQUINOLS DIHYDROANTHRACÉNIQUES MÉSOFURYLÉARYLÉS

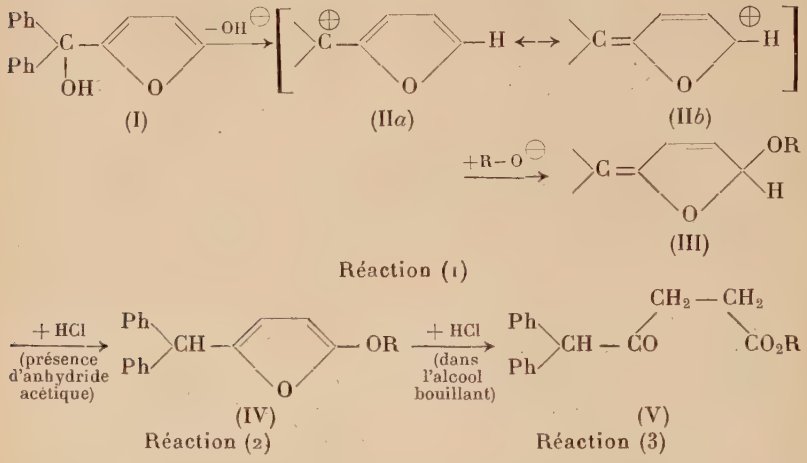
Il semble que les réactions particulières de transposition par l'acide chlorhydrique observées sur les diquinols anthracéniques mésophényléfurylés, mésodifurylés et leurs éthers-oxydes aient un caractère plus général qu'il ne le paraît à première vue. En effet, je crois qu'il est possible de rattacher ces phénomènes à des réactions similaires déjà indiquées dans la littérature [37] [38] [39]. Une ressemblance plus directe avec ce qui se passe pour le diphényl α-furyl carbinol (I) doit être mise en évidence. De plus, nous pensons voir aussi, dans le comportement des diquinols dihydroanthracéniques mésofuryléarylés, quelques analogies avec les phénomènes observés dans le cas des mésodérivés alcoxylés ou acétoxylés des mésoalcoyl (ou aryl) méthylidènes dihydroanthracènes et benzanthracènes. On peut essayer de donner une interprétation générale du mécanisme des réactions en utilisant la notion de mésomérie [40].

Confirmant les données de Ouchakoff et Koutcheroff, nous avons constaté des réactions anormales dans l'éthérification du diphényl-furylcarbinol (I) par l'alcool en présence d'acide chlorhydrique. Le phénomène, décrit en détail au premier chapitre, peut se ramener à une mésomérie de l'ion carbénium (II*a*) formé en milieu acide par départ de l'oxhydryle. L'une des formules limites (II*b*) du cation, en état de mésomérie du type allylique par le noyau furanne, est capable de capter l'anion de l'alcool $R-O^{\ominus}$ du milieu réactionnel pour donner naissance à l'alcoxy-5 benzhydrylidène-2 dihydro-2.5

---

[37] H. Gilman et G. F. Wright, *Chem. Rev.*, 1932, **11**, 345.
[38] V. Grignard, *Traité de V. Grignard*, 1945, **18**, 61.
[39] A. P. Dunlop, *Ind. Eng. Chem.*, 1948, **40**, 208.
[40] A. Etienne et R. Brisson, *C. R. Ac. Sc.*, 1948, 227, 851.

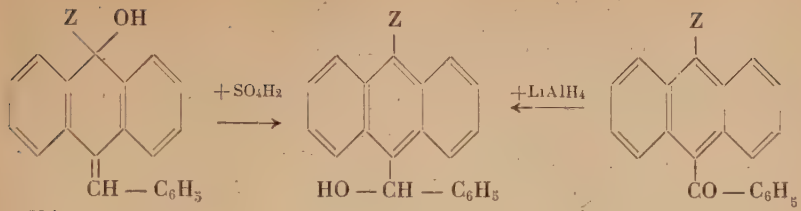
furanne (III). Par action ultérieure de l'alcool chlorhydrique en présence d'anhydride acétique, le produit (III) se transposerait en alcoxy-5 benzhydryl-2 furanne (IV). Enfin, une hydrolyse plus énergique en présence d'acide chlorhydrique provoquerait la scission du cycle furannique de cet éther en ester lévulique (V) :



On doit rapprocher ces résultats des constatations faites en séries anthracénique et benzanthracénique par Julian, puis Fieser et ses collaborateurs et, plus récemment encore, par Badger et Pearce. Julian et Cole ([41]) avaient déjà noté l'instabilité vis-à-vis des acides minéraux du phényl-9 hydroxy-9 benzylidène-10 dihydro-9.10 anthracène (VI). Sous l'influence de l'acide sulfurique dilué et chaud ce produit donne un composé anthracénique auquel les auteurs attribuaient la formule du phényl-9 hydroxybenzyl-10 anthracène (VII). Cette structure est établie avec certitude dans un mémoire ultérieur ([42]), le produit (VII) étant synthétisé par réduction du phényl-9 benzoyl-10 anthracène (VIII) au moyen de l'hydrure de lithium et d'aluminium. Une transposition identique a lieu avec l'hydroxy-9 benzylidène-10 dihydro-9.10 anthracène (IX) : chauffé en milieu acide dilué, il se transforme en hydroxybenzyl-9 anthracène (X), également obtenu par réduction du benzoyl-9 anthracène (XI). Selon les auteurs, l'examen des spectres d'absorption ultra-violets permet de différencier facilement les structures anthracéniques et dihydroanthracéniques.

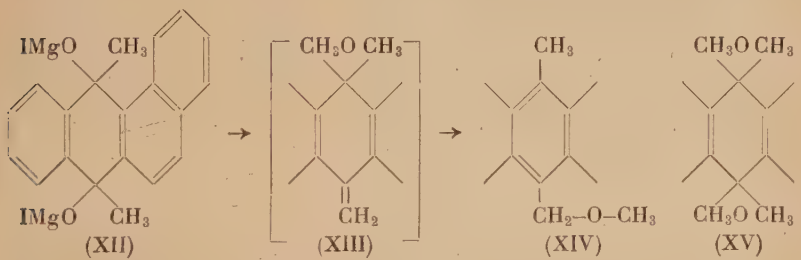
([41]) L. Julian et W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 1609.

([42]) L. Julian, W. Cole, G. Diemer et J. G. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 2058.



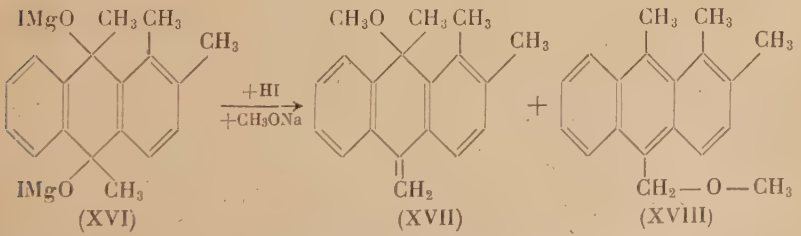
(VI) Z = C_6H_5 (VII) Z = C_6H_5 (VIII) Z = C_6H_5
(IX) Z = H (X) Z = H (XI) Z = H

En série benzanthracénique, Sandin et Fieser ([43]) avaient remarqué que le magnésien (XII), provenant de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la benzo-1.2 anthraquinone, traité par le méthanol chlorhydrique, donne naissance au méthyl-9 méthoxyméthyl-10 benzo-1.2 anthracène (XIV), à la place de l'éther diméthylique attendu (XV). Les auteurs expliquent cette anomalie en supposant l'existence intermédiaire d'un composé méthylénique (XIII), formé par déshydratation sous l'influence de l'acide chlorhydrique, qui se réarrangerait par migration du méthoxyle sur le carbone méthylénique avec apparition de la structure anthracénique.



(XII) (XIII) (XIV) (XV)

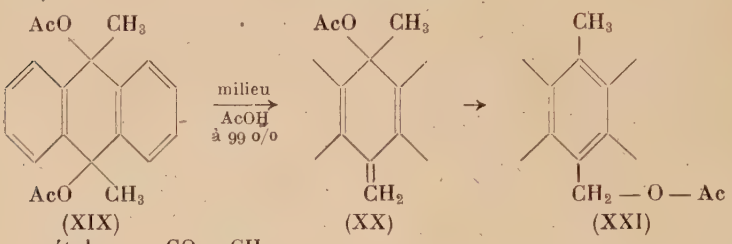
L'existence d'un composé méthylénique intermédiaire du même type que (XIII) a été constatée aussi par Sandin, Kitchen et Fieser ([44]) en traitant par l'acide iodhydrique, puis par le méthylate de sodium, le produit d'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diméthyl-1.2 anthraquinone-9.10 (XVI). En réalité, les auteurs isolèrent deux dérivés monométhoxylés isomères auxquels ils attribuèrent, sous toutes réserves, les formules (XVII) et (XVIII) :



(XVI) (XVII) (XVIII)

([43]) R. B. Sandin et L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 3098.
([44]) R. B. Sandin, R. Kitchen et L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, 65, 2018.

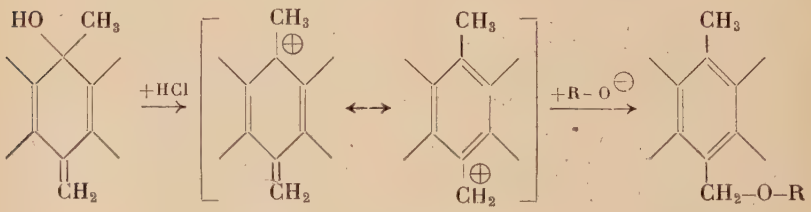
La formation d'un dérivé intermédiaire mésométhylénique (XX) a été envisagée encore par Fieser et Putnam ([45]), lors de l'oxydation du diméthyl-9.10 anthracène par le tétracétate de plomb en milieu acétique. Ce dérivé (XX) se formerait à partir du corps (XIX) par élimination d'acide acétique. Il se réarrangerait en méthyl-9 acétoxy-méthyl-10 anthracène (XXI) par migration du reste acétoxyle d'un sommet méso sur le carbone méthylénique :



(XIX) (XX) (XXI)

Ac = acétyle = — CO — CH_3.

Les réactions des dérivés mésométhyléniques de l'anthracène (XIII) (XVII) (XX) avec les anions $H-O^{\ominus}$, $R-O^{\ominus}$ et $Ac-O^{\ominus}$ s'expliquent en admettant que le cation (XXII*a*) qui prend naissance, sous l'influence des acides, par départ de l'oxhydryle ou de l'alcoxyle situé sur l'autre carbone méso, est en état de mésomérie avec la forme (XXII*b*). Le carbone extranucléaire de cette dernière formule limite serait alors susceptible de fixer un anion $R-O^{\ominus}$ du milieu pour donner le composé (XXIII) :



(XXII*a*) (XXII*b*) (XXIII)

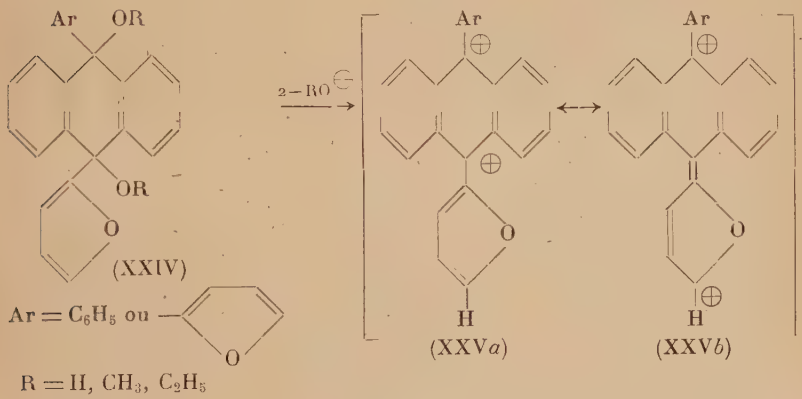
Cette mésomérie serait aussi du type allylique, comme pour le diphénylfurylcarbinol, mais avec participation d'une des doubles liaisons des benzos extérieurs de l'anthracène au lieu des doubles liaisons conjuguées du cycle furannique. Les phénomènes observés avec les diquinols mésophénylé furylés et leurs éthers-oxydes peuvent

([45]) L. F. Fieser et S. T. Putnam, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1043.

s'expliquer par des mésomérïes du type allylique déduites de la combinaison des deux mécanismes appliqués aux exemples précédents.

On peut, en effet, toujours considérer la structure difuryldihydroxydihydroanthracénique comme provenant de la réunion de deux molécules de diphénylfurylcarbinol par mise en commun des deux phényles latéraux et la structure phénylfuryldihydroxydihydroanthracénique comme formée à partir d'une molécule de triphénylcarbinol et d'une molécule de diphénylfurylcarbinol. Cette manière de procéder a déjà rendu quelques services, comme il est rappelé au premier chapitre, puisqu'un raisonnement analogue avait permis à Ch. Dufraisse et A. Etienne de prévoir la photooxydabilité du mésodiphénylanthracène ([12]).

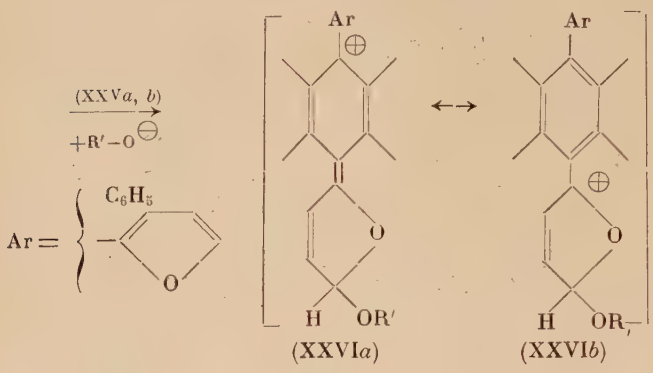
Avec les diquinols anthracéniques mésofuryléarylés et leurs éthers vrais (XXIV), on peut supposer, comme pour le diphénylfurylcarbinol, que sous l'influence de l'acide chlorhydrique, il y ait départ, simultané ou en deux stades, des deux oxhydryles ou alcoxyles situés en 9′ et 10′ sur le noyau anthracénique pour donner naissance à l'anion résonant (XXV*a* ⟷ XXV*b*) :



Deux cas sont alors à envisager selon que l'on opère en présence ou en l'absence d'alcools :

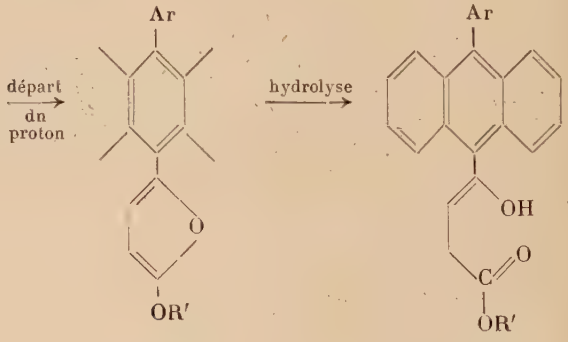
a) *En présence d'alcools*. — L'anion $R'-O^{\ominus}$ correspondant à l'alcool utilisé (méthylique, éthylique ou benzylique) se fixe sur le noyau furannique pour donner naissance au composé (XXVI*a* ⟷ XXVI*b*) (réaction 1′). On retrouve, en effet, dans l'hétérocycle la structure mésométhylénique des produits intermédiaires signalés par Fieser et ses collaborateurs avec une double liaison supplémentaire en conjugaison apportée par le noyau furannique. Le départ facilité de l'atome d'hydrogène en 5 à l'état de proton conduit

au dérivé (XXVII) (réaction 2′). L'hydrolyse de ce dernier composé amène enfin au produit final (XXVIII) (réaction 3′) :



R′ = CH_3, C_2H_5, $CH_2-C_6H_5$

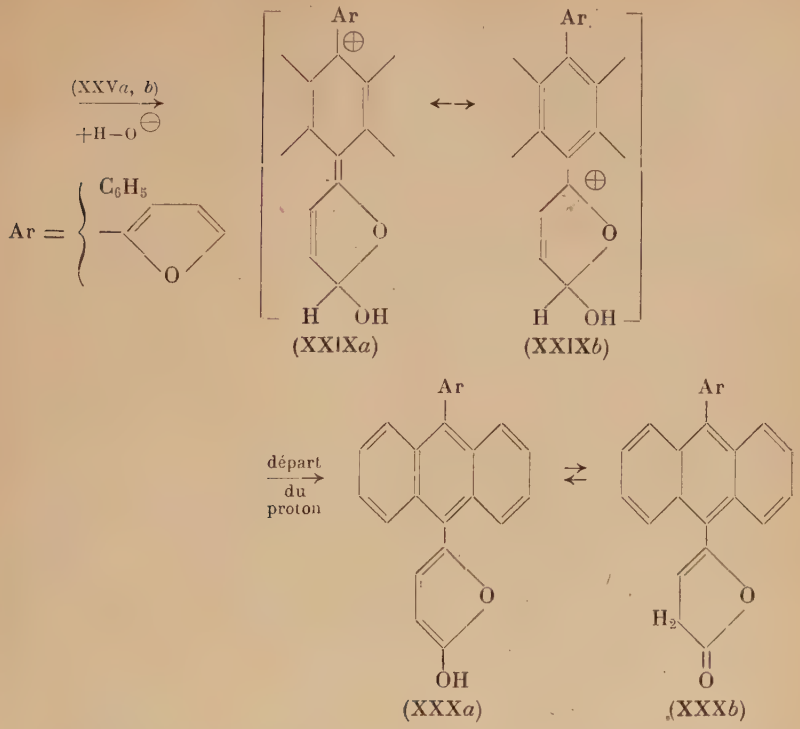
Réaction (1′)



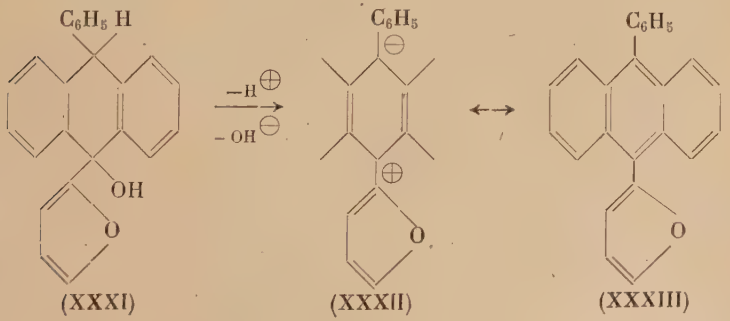
(XXVII) Réaction (2′)

(XXVIII) Réaction (3′)

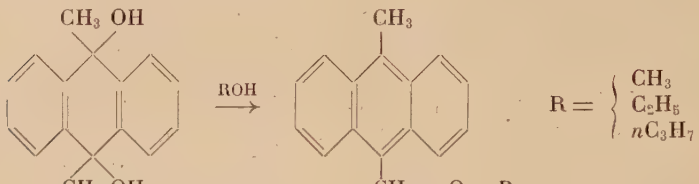
b) *En l'absence d'alcools.* — Dans ce cas, ce sont les ions oxhydryles de l'eau qui se fixent sur l'hétérocycle pour donner le cation résonant (XXIX*a* ⟷ XXIX*b*). L'ouverture du cycle n'a pas lieu et le départ de l'atome d'hydrogène en 5 conduit cette fois au produit final hydroxyfurannique (XXX*a*), en équilibre avec la forme lactonique tautomère (XXX*b*) :



Il est curieux de remarquer qu'avec H au lieu d'OH en 9', comme chez le phényl-9 furyl-10 hydroxy-10 dihydro-9.10 anthracène (XXXI), par exemple, on obtient, dans les mêmes conditions, le phényl-9 furyl-10 anthracène (XXXIII), par l'acide chlorhydrique en présence ou non d'alcool. La déshydratation, par l'intermédiaire de l'ion multipolaire (XXXII), est plus rapide et se produit avant toutes les transpositions pouvant affecter le cycle furannique :

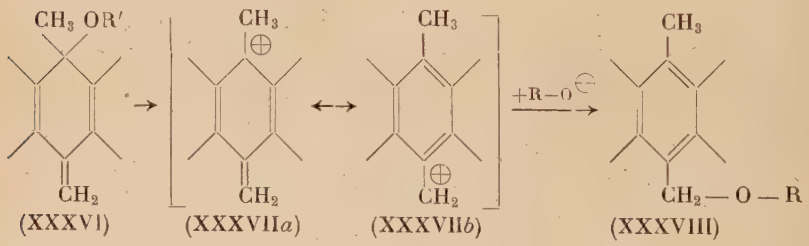


Remarque. — Dans une communication récente ([46]), Badger et Pearce, en étudiant la déshydratation par les acides en présence d'alcools du diméthyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène (XXXIV), ont obtenu un dérivé anthracénique dont ils ont établi la structure par synthèse (XXXV) :



(XXXIV) (XXXV)

En s'inspirant des idées de Dewar ([47]), les auteurs ont imaginé un mécanisme comparable à celui qui est proposé dans cette étude : formation d'un composé méthylénique (XXXVI) par élimination d'eau ou d'alcool, départ de l'hydroxyle ou de l'alcoxyle sous l'influence de l'acide présent dans le milieu et formation de l'ion mésomère (XXXVII) susceptible de fixer l'anion de l'alcool pour donner le produit final (XXXVIII).



(XXXVI) (XXXVII*a*) (XXXVII*b*) (XXXVIII)

Laboratoire de Chimie Organique du Collège de France.

([46]) G. M. Badger et R. S. Pearce, *J. Chem. Soc.*, 1950, 2314.
([47]) Dewar, *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, 1949, 88.

CONTRIBUTION A LA DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES STANDARD DES OXYDES DE CUIVRE [1]

Par Pierre CHICHE

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé, dans ce travail, de préciser les propriétés thermodynamiques des oxydes de cuivre par l'étude des réactions de dissociation de ces corps.

Les chaleurs de formation des deux composés CuO et Cu_2O n'ont en effet été obtenues jusqu'à ce jour que par des méthodes indirectes et d'une mise en pratique très délicate. Le cuivre ne brûle pas dans l'oxygène et ses oxydes ne sont pas réductibles à la température ordinaire ; on ne peut donc déterminer les grandeurs cherchées ni par oxydation directe du métal ni par réduction pure et simple de CuO et Cu_2O par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone dans une bombe calorimétrique. On comprend ainsi que les différents expérimentateurs aient abouti à des valeurs aussi divergentes que 33 000 et 38 500 cal./mole pour l'oxyde cuivrique, 38 400 et 43 000 cal./mole pour l'oxyde cuivreux.

On ne peut espérer non plus parvenir à des résultats très précis à partir d'études d'équilibres à haute température. On sait en effet que le CuO se décompose en Cu_2O et oxygène ; cette réaction ne renseigne donc pas sur l'oxydation du cuivre lui-même. Quant à l'oxyde cuivreux, sa chaleur de formation, trop faible pour conduire, en présence d'hydrogène ou d'oxyde de carbone, à un équilibre comportant une quantité appréciable du gaz réducteur, est en revanche trop élevée pour que l'on puisse observer des tensions de dissociation mesurables au-dessous de 1 200° C.

---

[1] Thèse d'Ingénieur-Docteur, soutenue le 11 janvier 1951 devant la Faculté des Sciences de Nancy.

Signalons enfin que l'entropie standard de Cu_2O comporte également une imprécision de 1,5 cal./°/mole.

Dans ces conditions un nouvel effort pour tenter d'atteindre les grandeurs thermodynamiques standard des oxydes de cuivre ne nous a pas paru inutile. On devait naturellement s'adresser à une méthode aussi directe que possible ; la réduction au calorimètre ne paraissant pas devoir conduire à des valeurs précises, nous avons eu recours à l'étude expérimentale de la dissociation de ces oxydes :

$$2Cu_2O \rightleftarrows 4Cu + O_2 \qquad (I)$$
$$2CuO \rightleftarrows 2Cu + O_2 \qquad (II)$$

en nous plaçant dans des conditions telles que ces deux réactions soient possibles et fournissent des tensions d'oxygène appréciables.

L'étude du premier de ces équilibres présente des difficultés considérables ; Slade et Farrow (1) signalent que la pression de dissociation de Cu_2O n'est guère mesurable au-dessous du point de fusion (1 200° C environ) où elle atteint à peine 4 mm. de mercure. Nous avons vu d'autre part que la réaction (II) n'est pas directement accessible, puisque le CuO se décompose en Cu_2O et non en cuivre.

Aussi les deux équilibres en question n'ont-ils encore fait l'objet d'aucune étude expérimentale. Pour pouvoir entreprendre ce travail, il était donc indispensable de trouver le moyen d'augmenter les pressions à mesurer et de rendre possible la dissociation directe de CuO en cuivre et oxygène. Nous avons eu recours à l'influence considérable que les phénomènes de miscibilité exercent sur les conditions d'équilibre des systèmes chimiques ; il suffit pour cela d'opérer en présence d'or.

Le cuivre et l'or forment en effet une série continue de cristaux mixtes pour toutes les concentrations. On peut alors écrire les réactions (I) et (II) sous la forme :

$$2Cu_2O \text{ solide} \rightleftarrows 4Cu \text{ dissous} + O_2 \qquad (I)$$
$$2CuO \text{ solide} \rightleftarrows 2Cu \text{ dissous} + O_2. \qquad (II)$$

Nous adjoindrons à ce système l'équation de dissociation de CuO en Cu_2O :

$$4CuO \text{ solide} \rightleftarrows 2Cu_2O \text{ solide} + O_2. \qquad (III)$$

Cet équilibre, bien étudié par Foote et Smith (2) et Roberts et Smyth (3) fournit des tensions de dissociation atteignant le millimètre de mercure dès 800° C environ et permet, nous le verrons par la suite, d'utiles observations.

Appelons a l'activité du cuivre dans la solution solide avec l'or ; les constantes K_1, K_2 et K_3 relatives aux trois réactions ci-dessus sont liées aux pressions d'oxygène correspondantes p_1, p_2 et p_3 par les relations :

$$\begin{cases} K_1 = p_1 a^4 & \text{(IV)} \\ K_2 = p_2 a^2 & \text{(V)} \\ K_3 = p_3 = \dfrac{K_2^2}{K_1}. & \text{(VI)} \end{cases}$$

Les valeurs des constantes K sont les mêmes qu'en l'absence d'or ; pour des solutions à faible concentration atomique, donc à faible activité, en cuivre, les pressions pourront par conséquent devenir importantes.

Le système ainsi défini comporte trois constituants indépendants : l'or, le cuivre et l'oxygène. Sa variance est de la forme :

$$V = 3 + 2 - \varphi = 5 - \varphi \ (\varphi = \text{nombre de phases}).$$

Dans le domaine de températures étudié, au-dessous du point de fusion des alliages or-cuivre, le nombre de phases est au moins égal à deux : une phase gazeuse et une phase condensée mixte d'alliage ; la variance maxima est donc 3. La présence de l'un ou de l'autre des deux oxydes de cuivre abaisse cette variance d'une unité ; le nombre de phases devient égal à 3 : alliage, oxyde, oxygène et le système est bivariant. A une température donnée, la pression d'équilibre n'est alors fonction que de l'activité a, donc de la concentration atomique N, du cuivre dans l'alliage ; selon que l'on est en présence de Cu_2O ou de CuO, cette pression doit donc suivre une loi du type :

$$p_1 = \frac{K_1}{a^4} \qquad \text{ou} \qquad p_2 = \frac{K_2}{a^2}.$$

La nature de l'oxyde se déduit immédiatement de la pression mesurée : la réaction (III) $4CuO \rightleftarrows 2Cu_2O + O_2$ montre en effet que CuO est stable pour les pressions supérieures à la tension de dissociation connue p_3 de CuO en Cu_2O à la température considérée ; on a affaire à Cu_2O dans le cas contraire

Il est enfin possible d'avoir simultanément l'alliage et les deux oxydes en présence : le système est alors monovariant. Si l'on fixe la température, ce phénomène, que l'on ne saurait observer en l'absence d'or, correspond à une activité a_0 bien déterminée et la pression d'équilibre est alors égale à la valeur de p_3 à cette température.

Etudions donc l'évolution du système à température constante en fonction de la teneur en cuivre de l'alliage. La pression, d'abord relativement forte pour les faibles valeurs de l'activité du cuivre, doit décroître peu à peu, au fur et à mesure que l'alliage s'enrichit en cuivre, selon la loi en $\frac{K_2}{a^2}$ liée à la présence de CuO. Dès que l'on atteint la concentration N_0 correspondant à l'activité a_0, la pression reste égale à p_3 et la concentration à N_0, jusqu'à ce que tout le CuO présent soit décomposé en Cu_2O.

Le système redevient alors bivariant, toute augmentation de la concentration de l'alliage correspond à une diminution, cette fois en $\frac{K_1}{a^4}$, de la pression d'oxygène.

En principe une seule mesure d'équilibre faite sur le système monovariant suffit pour calculer les constantes cherchées. L'activité a_0 de l'alliage en équilibre avec les deux oxydes, est en effet liée aux quantités K_1 et K_2 par la relation :

$$\frac{K_1}{a_0^4} = \frac{K_2}{a_0^2} = p_3$$

et nous connaissons la valeur de p_3.

Mais il est bien évident que l'on ne saurait se contenter d'une mesure ; il faudra non seulement opérer à plusieurs températures, mais aussi s'assurer que, à température constante, les pressions d'équilibre évoluent bien en fonction des activités suivant les relations (IV) et (V) et que les trois constantes d'équilibre obéissent à l'équation (VI).

De plus, l'analyse chimique ne peut fournir que la concentration atomique du cuivre dans l'alliage, mais non son activité. Il est donc nécessaire de déterminer cette activité en fonction de la concentration. Nous avons à cet effet effectué des mesures de forces électromotrices de piles :

Cu/CuCl, KCl/alliage (Cu-Au)

dans un large intervalle de températures compris entre 400° et 850° C.

PREMIÈRE PARTIE

DÉTERMINATION DES ACTIVITÉS THERMODYNAMIQUES DU CUIVRE DANS LES ALLIAGES SOLIDES CUIVRE-OR

Comme nous venons de le signaler, nous avons déterminé ces activités à partir des forces électromotrices de piles constituées par une électrode d'alliage et une électrode de cuivre pur plongeant dans un électrolyte formé du mélange eutectique CuCl — KCl.

Nous disposions déjà dans ce domaine, des résultats de Wagner et Engelhardt (4) aux températures de 390°, 527° et 604° C. Nous avons étendu ces mesures jusqu'à 848° C. et, dans la zone commune de températures, nous avons constaté avec satisfaction une bonne con-

cordance de nos résultats avec ceux de Wagner et Engelhardt, dans la limite des erreurs expérimentales qu'ils avaient estimées à 10 o/o.

Si nous appelons :

R, la constante des gaz,
T, la température absolue,
F, le faraday (96.494 coulombs),
E, la force électromotrice,
a, l'activité du cuivre dans l'électrode d'alliage,
n, la valence du cuivre dans l'électrolyte,

l'affinité de la réaction qui s'effectue dans la pile :

$$Cu_{pur} \rightarrow Cu_{dissous}$$

s'écrit :

$$A = -RT \operatorname{Log} a.$$

On en déduit immédiatement la valeur de la f. é. m.

$$E = -\frac{RT}{nF} \operatorname{Log} a.$$

En présence du CuCl, $n = 1$ et, en employant les logarithmes décimaux et exprimant E en millivolts, la relation entre E et a devient :

$$\log a = 5{,}04 \frac{E_{mv}}{T}.$$

Wagner et Engelhardt, se fondant sur certaines de leurs expériences, ont signalé que les mesures effectuées sur des alliages solides à la température ordinaire ne conduisent pas à des valeurs d'équilibre thermodynamique ; ceci s'explique par la faible mobilité des atomes dans le réseau cristallin, ce qui entraîne une différence de composition entre la surface, dont la nature seule détermine le potentiel, et l'alliage pris dans son ensemble.

A des températures plus élevées, et en particulier dans la zone qui nous intéresse, on est en droit de s'attendre à des valeurs d'équilibre en raison de l'accroissement de la mobilité des atomes au sein de l'alliage. L'accord satisfaisant de nos résultats avec ceux publiés antérieurement, ainsi que la variation régulière de l'activité, à concentration constante, en fonction de la température, peuvent être considérés comme une confirmation de ce point de vue.

*
* *

Préparation des alliages cuivre-or (fig. 1)

Les alliages cuivre-or furent préparés, sous forme de tiges cylindriques d'environ 20 cm. de longueur et 1,5 mm. de diamètre, par fusion des deux constituants au fond d'un tube de quartz vertical, fermé à son extrémité inférieure. Une première tentative nous apprit que, par suite de la grande différence des coefficients de dilatation du quartz et de l'alliage, le tube se brisait au refroidissement. Il nous a donc fallu préparer tous les alliages nécessaires en maintenant la température au-dessus de leurs points de fusion.

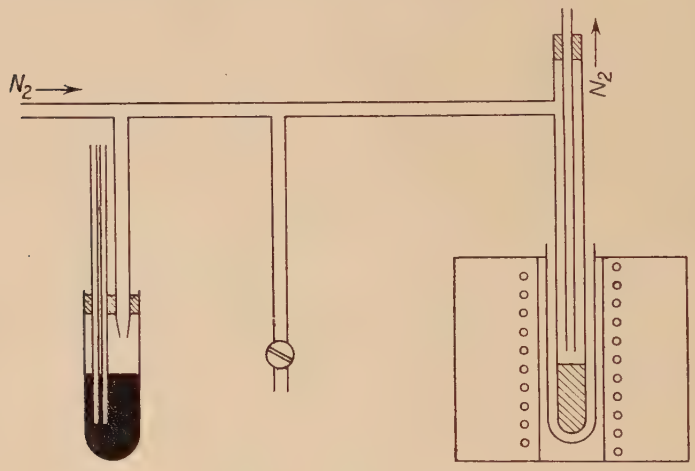


Fig. 1.

Nous avons tout d'abord fondu en atmosphère d'azote la quantité d'or nécessaire à la fabrication de tous les alliages avec un poids de cuivre correspondant à la concentration de l'alliage le plus riche en or que nous désirions obtenir. Cette opération était effectuée dans un tube de quartz de 1 cm. de diamètre entouré d'une gaine de quartz assurant la récupération éventuelle des produits en cas de bris accidentel du tube. Un four électrique vertical à résistance de platine permettait d'atteindre une température de 1 400° C.

Le cuivre provenait de la réduction d'oxyde cuivrique pur en poudre par de l'hydrogène à 400° C.

L'azote désoxygéné par passage sur du cuivre en planures chauffé à 450° C., puis dans une solution de pyrogallate de potassium à 10 o/o destinée à fixer les dernières traces d'oxygène, barbotait ensuite dans des flacons laveurs contenant une suspension d'hydroxyde manga-

neux dont la blancheur constitue un excellent contrôle de l'absence d'oxygène.

Le gaz pénétrait alors dans le tube principal par un ajutage latéral et s'en échappait par un capillaire de quartz de 1,5 mm. de diamètre intérieur, introduit dans le tube à travers un bouchon de caoutchouc fixé à sa partie supérieure à 30 cm. environ au-dessus du four ; le bouchon était préalablement talqué afin de faciliter le glissement ultérieur du capillaire, qui plongeait jusqu'à quelques centimètres au-dessus de l'alliage fondu.

Au bout d'une demi-heure environ, au cours de laquelle le dispositif était agité de temps en temps afin d'assurer l'homogénéisation du mélange, on enfonçait le capillaire de quartz dans l'alliage en fusion. L'azote ne pouvant plus s'échapper, l'alliage montait alors dans le capillaire par suite de la surpression ainsi créée que l'on mesurait à l'aide d'un manomètre extérieur au four, constitué d'un capillaire de pyrex plongeant dans du mercure et communiquant avec le dispositif principal.

L'ascension trop rapide de l'alliage est cause d'un dégagement de bulles gazeuses émanant du capillaire et nuisibles à la continuité des baguettes désirées. Il était donc nécessaire de faire monter et redescendre plusieurs fois le mélange fondu, grâce à une dérivation branchée sur l'arrivée d'azote et que l'on pouvait ouvrir ou fermer à volonté. Ce procédé présentait deux avantages : le capillaire s'échauffait d'une façon progressive et les tourbillons créés au sein du liquide par la descente brutale de l'alliage contribuaient encore à homogénéiser le mélange.

Pour terminer, on faisait monter l'alliage jusqu'à une hauteur où la température fût inférieure à son point de fusion ; la solidification de cette zone permettait alors, sans faire retomber l'alliage, de retirer le capillaire qu'il suffisait ensuite de briser.

La pesée de la baguette formée et la connaissance de son titre fournissaient le moyen de calculer le poids de cuivre à rajouter pour la préparation de l'alliage suivant par le même procédé.

Nous avons pu ainsi, de proche en proche, disposer finalement de neuf alliages dont les concentrations moléculaires en cuivre calculées sont les suivantes :

0,099 — 0,202 — 0,299 — 0,410 — 0,525 — 0,642 — 0,740 — 0,845 — 0,932.

La même méthode nous fournit l'électrode de cuivre pur nécessaire aux expériences.

Enfin il n'était pas inutile de vérifier directement, par une analyse chimique, les concentrations des alliages ci-dessus. Le principe du calcul montre qu'une erreur éventuelle aurait son influence la plus grande sur le taux du dernier alliage préparé ; c'est donc celui-ci qui doit surtout faire l'objet d'une vérification. Pour plus de sûreté, nous

avons néanmoins préféré soumettre à l'analyse les alliages : N = 0,410 et N = 0,932 ; nous en avons, pour cela, dissous un poids connu dans de l'eau régale, puis nous avons précipité l'or par l'hydroquinone en milieu acide, selon la méthode mise au point par Beamish, Russel et Seath (5).

Nous avons ainsi obtenu pour les taux respectifs des deux alliages : N = 0,414 et N = 0,926. L'erreur est suffisamment faible pour qu'il soit légitime de la négliger en comparaison des autres imprécisions de nos mesures. Nous adopterons donc les valeurs des concentrations en cuivre fournies par le calcul.

*
* *

Préparation du mélange électrolytique

L'électrolyte était formé du mélange eutectique CuCl — KCl correspondant à 29 o/o environ de KCl en poids, et fondant dès 150° C. Le chlorure cuivreux pur était préparé à partir du produit commercial pour analyses par un lavage à l'eau chargée de gaz sulfureux, suivi d'un rapide séchage sous vide ; le moindre contact avec l'air humide entraîne en effet la formation immédiate d'oxychlorures verdâtres. Nous avons pu ainsi disposer d'un corps presque parfaitement blanc, qui était conservé sous vide dans un dessiccateur à acide sulfurique.

*
* *

Expériences

Nous avons utilisé, pour les mesures, un tube en U dont les deux branches étaient reliées par une tubulure (fig. 2) permettant le passage continu d'azote purifié par la méthode décrite plus haut. Cet appareil, en verre pyrex jusqu'à 550° C., en quartz pour les températures supérieures, était disposé dans un four électrique vertical à résistance de nichrome, à l'intérieur duquel un régulateur maintenait une température ne variant pas de plus de 1° C. au cours d'une même série d'expériences. Un cylindre de cuivre logé dans le four autour du tube en U assurait l'homogénéisation de la température ; il est en effet indispensable d'éviter, dans la mesure du possible, toute différence de température entre les deux électrodes, ce qui ferait naître une f. é. m. supplémentaire s'élevant, d'après des mesures de H. Reinhold (6), à environ 1/2 millivolt par degré.

Une autre source d'erreurs est due au fait que chaque alliage est relié à l'appareil de mesure par du fil de cuivre : il se crée par conséquent un couple cuivre-alliage dont la f. é. m., proportionnelle à la

différence de température entre la soudure et le bain, vient se superposer à la valeur à mesurer. Afin de diminuer au maximum cette f. é. m. parasite, nous avons utilisé, pour chaque expérience, une tige très courte de chaque alliage, de façon que la jonction alliage-cuivre fût à une température aussi voisine que possible de celle du bain électrolytique. L'électrode d'alliage devait néanmoins avoir une longueur suffisante pour éviter que, par capillarité, le liquide n'attei-

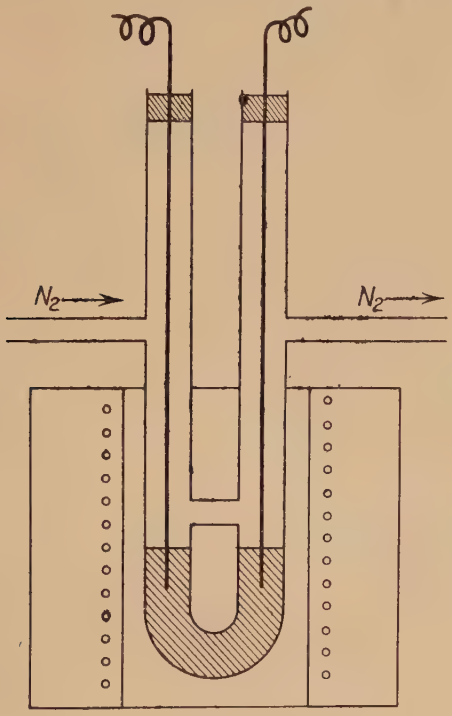


Fig. 2.

gnît la tige de cuivre qui la prolongeait. Après quelques essais, nous avons adopté une longueur de 5 cm. La jonction alliage-cuivre était assurée par un serrage énergique de l'électrode dans une cavité de 1,5 mm. de diamètre et 1 cm. de profondeur creusée à l'extrémité de la tige de cuivre.

Comme il résulte des mesures de Rudolfi (7) et de Sedström (8), la force thermoélectrique maximum du couple cuivre-alliage (Cu — Au) n'est que de 0,3 mv pour 100° de différence de température entre les soudures chaude et froide ; nous pouvons estimer, au regard des

autres imprécisions, que la méthode utilisée rend cette cause d'erreur négligeable.

L'électrode de cuivre pur communiquait également avec l'extérieur par l'intermédiaire d'une tige de cuivre électrolytique de 3 mm. de diamètre.

Nous avons remarqué qu'à la fusion le mélange électrolytique prenait une coloration noire disparaissant peu à peu au bout de

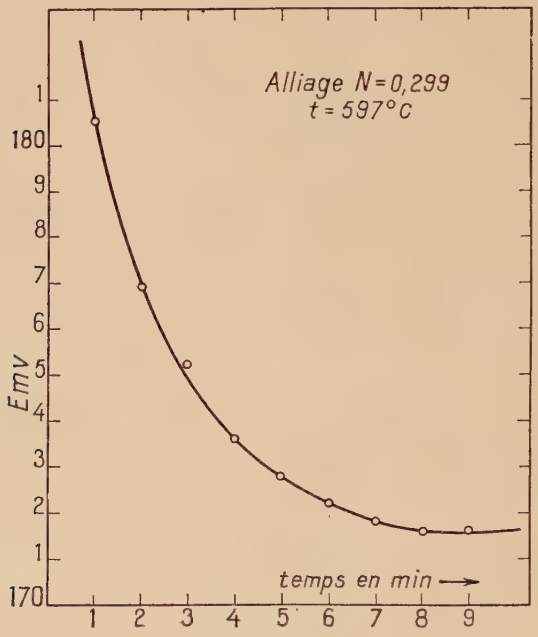


Fig. 3.

quelques heures. Nous avons pu montrer que ce phénomène est dû à la présence de traces de composés du cuivre divalent subsistant, malgré tout, dans le chlorure cuivreux ; ces corps, dont les formules sont mal définies, se décomposent lentement à chaud sous atmosphère de gaz inerte et beaucoup plus rapidement en présence de cuivre métallique.

Après quelques premières difficultés, nous avons pu réaliser six séries de mesures, aux températures de : 401°, 463°, 532°, 597°, 708° et 848° C.

Pour chaque température, nous avons utilisé successivement les deux extrémités d'une même baguette d'alliage ; les différences ainsi

enregistrées n'ont jamais dépassé celles que nous avons pu constater, au cours de plusieurs essais, avec une même électrode ; nous avons pu ainsi faire la moyenne des résultats de nos mesures, dont nous estimons la précision à 5 o/o environ.

Les f. é. m. étaient lues à 0,2 mv. près sur un potentiomètre MECI relié à l'appareil à expérience par du fil de cuivre soudé aux tiges prolongeant les deux électrodes.

Avant d'effectuer une mesure, les électrodes étaient maintenues pendant une dizaine de minutes à quelques centimètres au-dessus du liquide, afin d'atteindre une température aussi voisine que possible de celle du bain. On les y plongeait alors simultanément d'environ 1 cm. ; la f. é. m. lue de minute en minute décroissait en général tout d'abord, peut-être à cause d'une légère différence de température subsistant entre les électrodes et l'électrolyte, pour aboutir à une valeur stable au bout de quelques minutes et, d'une manière générale, d'autant plus rapidement que la température était plus élevée et l'alliage plus riche en cuivre. La figure 3 est un exemple de l'évolution de la f. é. m. en fonction du temps.

Signalons qu'une difficulté supplémentaire provint, au-dessus de 600° C., du bris de l'appareil au refroidissement ; il fallut donc le reconstruire après chaque série de mesures réalisée au-dessus de cette température.

Résultats

Le tableau suivant représente, pour chaque alliage et à chacune des températures auxquelles nous avons opéré, la valeur de la force électromotrice, en millivolts, et de l'activité a_{Cu}, ainsi que celle du coefficient d'activité $f_{Cu} = \frac{a_{Cu}}{N_{Cu}}$.

t °C ↓	N_{Cu} →	0,099	0,202	0,299	0,410	0,525	0,642	0,740	0,845	0,932
401	Emv	244,0	199,0	168,4	138,5	98.4	59,4	26,5	12,7	5,1
	a_{Cu}	0,015	0,032	0,055	0,092	0,184	0,360	0,542	0,804	0,915
	f_{Cu}	0,151	0,160	0,184	0,224	0,350	0,562	0,733	0,950	0,985
463	Emv	242,0	195,0	169,8	134,0	98,5	63,2	36,8	13,6	4,9
	a_{Cu}	0,022	0,046	0,069	0,121	0,212	0,370	0,560	0,807	0,926
	f_{Cu}	0,222	0,226	0,232	0,296	0,404	0,577	0,757	0,955	0,995
532	Emv	253,0	197,4	169,8	137,8	99,0	60,9	36,7	13,6	4,5
	a_{Cu}	0,026	0,058	0,087	0,137	0,240	0,416	0,590	0,822	0,938
	f_{Cu}	0,262	0,287	0,291	0,334	0,457	0,648	0,797	0,973	1,007
597	Emv	260,5	199,0	170,0	138,2	96,5	59,8	34,9	13,1	5,7
	a_{Cu}	0,031	0,070	0,104	0,158	0,276	0,451	0,628	0,828	0,927
	f_{Cu}	0,313	0,347	0,348	0,386	0,525	0,703	0,849	0,980	0,995
708	Emv	272,0	207,5	156,6	120,7	87,0	54,3	32,0	15,0	5,3
	a_{Cu}	0,040	0,086	0,157	0,240	0,358	0,526	0,685	0,837	0,939
	f_{Cu}	0,404	0,425	0,525	0,585	0,682	0,820	0,925	0,991	1,008
848	Emv	268,5	188,0	138,5	101,8	70,1	44,7	28,5	16,9	7,6
	a_{Cu}	0,062	0,143	0,235	0,348	0,484	0,630	0,744	0,840	0,925
	f_{Cu}	0,626	0,708	0,787	0,849	0,923	0,982	1,005	0,995	0,992

Nous aurons besoin, pour le calcul des constantes d'équilibres relatives aux dissociations de CuO et Cu_2O en cuivre et oxygène, de connaître les valeurs de l'activité du cuivre aux températures de 738°, 785°, 830°, 870° et 883° C.

Voici les résultats obtenus par interpolation ou extrapolation, en fonction de la concentration N_{Cu}.

t °C ↓	N_{Cu} →	0,099	0,202	0,299	0,410	0,525	0,642	0,740	0,845	0,932
738	a_{Cu}	0,043	0,100	0,170	0,262	0,385	0,550	0,705	0,845	0,932
785	a_{Cu}	0,050	0,118	0,195	0,300	0,427	0,585	0,735	0,845	0,932
830	a_{Cu}	0,058	0,136	0,222	0,334	0,468	0,620	0,740	0,845	0,932
870	a_{Cu}	0,070	0,155	0,251	0,367	0,505	0,642	0,740	0,845	0,932
883	a_{Cu}	0,072	0,161	0,260	0,377	0,515	0,642	0,740	0,845	0,932

La figure 4 représente, sur un même diagramme, pour tous les alliages étudiés, la variation de l'activité en fonction de la tempéra-

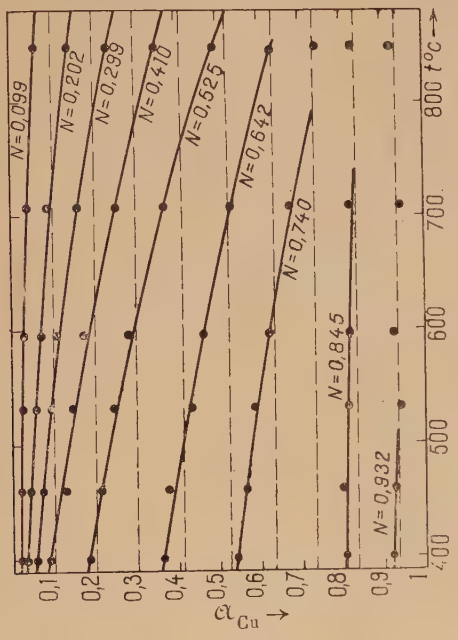


Fig. 4.

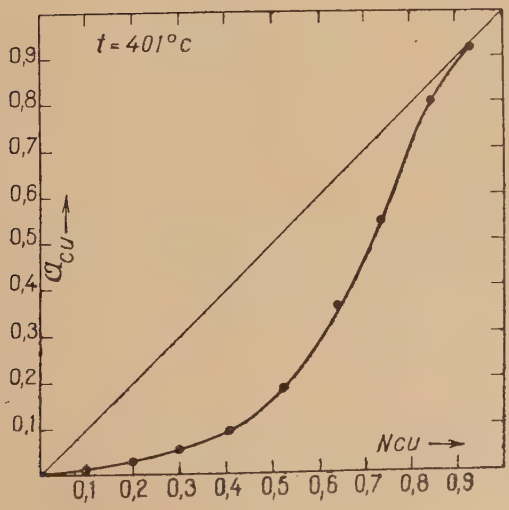


Fig. 5.

ture ; on suit bien ainsi la tendance à l'idéalité de la solution solide, au fur et à mesure que la température augmente ; nous avons en effet indiqué sur la même figure, en traits verticaux interrompus, les concentrations des alliages, dont les activités se rapprochent d'autant plus rapidement que la teneur en cuivre est plus grande.

Les figures 5 et 6 représentent, pour les températures extrêmes de nos mesures potentiométriques (401° et 848° C.), la variation de l'activité en fonction de la concentration. On voit ainsi qu'aux hautes températures, la courbe tend à se rapprocher de plus en plus de la ligne diagonale qui correspond à l'état idéal.

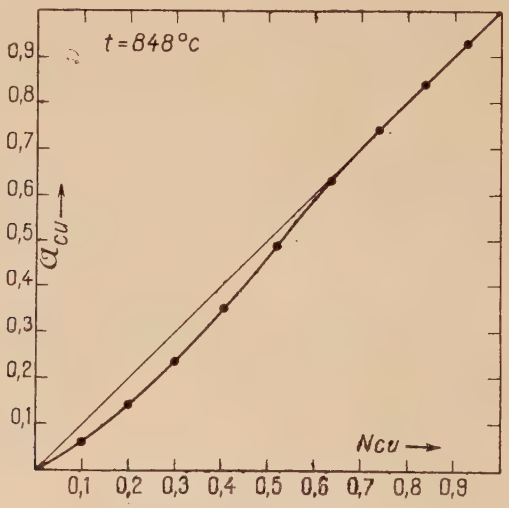


Fig. 6.

DEUXIÈME PARTIE

MESURE DES PRESSIONS D'ÉQUILIBRE DU SYSTÈME CUIVRE-OR-OXYGÈNE

Principe de la méthode

Nous avons vu que la seule connaissance, à une température donnée, de l'activité a_0 du cuivre dans l'alliage en équilibre avec les deux oxydes permet, en principe, de calculer les constantes d'équilibre

cherchées. L'activité étant connue en fonction de la concentration N_0, c'est cette concentration qu'il s'agissait de déterminer. Pour atteindre cette grandeur avec certitude, il était nécessaire de pouvoir suivre avec précision la variation de la pression d'équilibre en fonction de la teneur en cuivre de l'alliage, tout spécialement aux alentours du point où la pression mesurée atteint la tension de dissociation de CuO en Cu_2O à la température considérée. De telles expériences auraient exigé la fabrication d'un très grand nombre d'alliages si nous avions voulu les introduire successivement, déjà préparés, dans l'appareil de mesure. Nous avons donc préféré utiliser une méthode qui permette de réaliser une variation continue de la concentration en Cu de l'alliage. Partant d'un mélange intime d'oxyde cuivrique et d'or en poudre, on dissocie progressivement l'oxyde par chauffage et l'on recueille l'oxygène dégagé. On peut ainsi, en pompant le gaz par quantités suffisamment faibles, obtenir toute une série de concentrations aussi rapprochées qu'il est nécessaire ; en effet, à une température donnée et pour les teneurs inférieures à celle qui correspond à la présence des deux oxydes, le CuO se décompose en cuivre et oxygène et, par diffusion, le métal ainsi libéré forme avec l'or un alliage dont le taux se déduit facilement de la quantité d'oxygène retirée. Au delà de la valeur N_0 de ce taux, le même phénomène se poursuit par dissociation de Cu_2O.

*
* *

Partie expérimentale

On obtient facilement de l'or pulvérulent par le procédé suivant : on dissout une plaquette de ce métal dans de l'eau régale, puis on évapore deux ou trois fois presque à sec, en reprenant par de l'acide chlorhydrique concentré de manière à chasser tout l'acide nitrique. L'or se trouve à ce moment en solution sous forme d'acide aurichlorhydrique. Au Cl_4H et, après neutralisation au carbonate de sodium par exemple, il précipite, finement divisé, sous l'action d'un réducteur comme le formol. Il suffit alors de filtrer et sécher à l'étuve pour obtenir une poudre brune, d'aspect terreux.

L'oxyde cuivrique était préalablement grillé dans un courant d'oxygène vers 800° C., afin de brûler les matières organiques et d'oxyder le Cu_2O qui pouvaient s'y trouver, et aussi de chasser toute l'eau retenue par hygroscopie.

Le CuO et l'or en poudre étaient alors soigneusement mélangés par broyage et agitation, puis introduits dans une petite ampoule de quartz transparent de 15 cm^3 reliée par l'intermédiaire d'un tube d'environ 20 cm. de longueur et 5 mm. de diamètre et d'un rodage

de quartz aux appareils de pompage, dont elle pouvait être isolée par un robinet. Deux autres robinets, branchés latéralement comme le montre la figure 7, faisaient communiquer l'ampoule, par des capillaires de pyrex, aux appareils de lecture de pression : d'une part, un manomètre à mercure pour les pressions relativement fortes et jusqu'à 1 atmosphère ; d'autre part, une jauge de Mac-Leod permettant des mesures entre 10^{-2} et 50 mm. Hg. Le volume extérieur à l'ampoule doit être aussi réduit que possible ; le calcul du taux de l'alliage fait en effet intervenir, outre l'oxygène pompé, la quantité de gaz présent au moment de la lecture de pression dans tout l'appa-

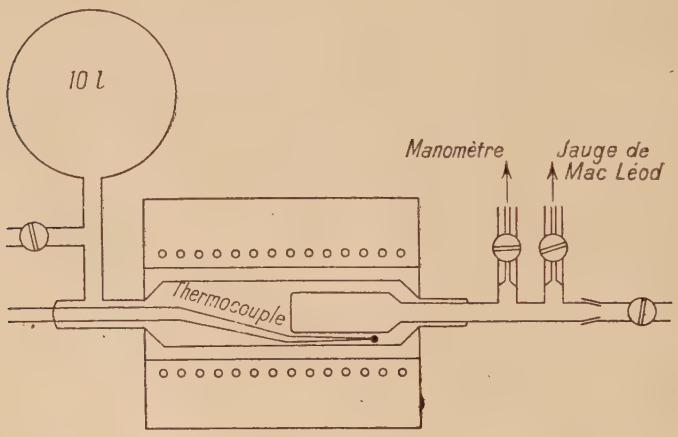


Fig. 7.

reil dont la partie extérieure à l'ampoule se trouve à une température mal définie, intermédiaire entre la température ambiante et celle de l'ampoule. La correction, négligeable aux basses pressions, devenait assez importante au-dessus de 20 mm. de mercure environ dans les conditions de nos expériences. Aussi était-il nécessaire, avant toute mesure, de jauger les différentes parties de l'appareil, avec de l'oxygène, aux températures auxquelles elles devaient être portées, et de diminuer le plus possible les volumes du manomètre et du Mac-Leod.

La porosité du quartz à haute température est encore une source de difficultés. R. M. Barrer (9) a ainsi observé à 884° C. une augmentation de pression de $1{,}18.10^{-4}$ mm. Hg/minute dans un appareil en quartz de 500 cm^3, aux parois de 1,25 mm. d'épaisseur et présentant à de l'air, sous la pression atmosphérique, une surface de 120 cm^2.

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons entouré l'ampoule d'une gaine de quartz reliée à un ballon de 10 litres ; la pression dans l'enceinte extérieure, établie approximativement égale à celle régnant à l'intérieur de l'ampoule, ne pouvait ainsi subir de variation appréciable au cours d'une même expérience.

La température de l'ampoule était mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel, relié à un potentiomètre MECI sensible au centième de millivolt, et dont la soudure chaude était disposée tout contre l'ampoule, à l'intérieur de la gaine de quartz. Le chauffage était assuré par un four électrique à l'intérieur duquel un régulateur automatique à dilatation maintenait la température constante à 1/2 degré près.

Avant toute mesure, on assurait un dégazage aussi complet que possible du produit en réaction. A cet effet, on maintenait pendant plusieurs jours, à l'aide d'une pompe à diffusion de mercure, un vide poussé sur le mélange porté progressivement à 400°. A cette température on pouvait craindre un début de dissociation de CuO, dont la tension de décomposition est accrue dans de très fortes proportions par la présence de l'or ; aussi est-il nécessaire de réoxyder ensuite le cuivre éventuellement formé ; nous disposions pour cela d'un petit générateur d'oxygène pur obtenu par chauffage de permanganate de potassium, relié aux canalisations de pompage ; ce même appareil devait nous permettre ensuite d'introduire dans l'ampoule de quartz des quantités déterminées d'oxygène de façon à atteindre les pressions d'équilibre aussi bien par réoxydation d'une partie du cuivre de l'alliage que par dissociation de l'un ou de l'autre des deux oxydes.

L'oxygène, pompé à l'aide d'une trompe à chute de mercure, était recueilli dans une éprouvette à gaz portant des graduations distantes de 0,05 cm^3.

*
* *

Résultats

Conformément aux prévisions théoriques, les résultats que nous donnons ci-dessous prouvent que l'on observe effectivement des pressions d'oxygène très supérieures à la tension de décomposition p_2 de CuO en Cu_2O lorsque l'alliage formé est à très faible teneur en cuivre, c'est-à-dire lorsqu'on n'a retiré que très peu de gaz. Le système comprend alors les trois phases suivantes : CuO — alliage — oxygène. A température constante, la pression décroît ensuite régulièrement au fur et à mesure que l'alliage s'enrichit en cuivre et l'on atteint peu à peu la pression p_3, le titre en Cu étant alors N_0. Pour-

suivant l'extraction de l'oxygène, on doit s'attendre que tout le CuO restant soit décomposé en Cu_2O avant de voir la pression diminuer à nouveau ; c'est bien ce que nous avons constaté et ce fut pour nous l'occasion de déterminer la tension de dissociation de CuO en Cu_2O dans une zone de températures où cette tension est très faible et où l'on n'avait encore aucune valeur expérimentale. Lorsque la pression d'équilibre recommence à baisser, c'est au détriment de Cu_2O que l'alliage voit alors sa concentration en cuivre augmenter. Il est malheureusement impossible de dépasser beaucoup le taux N_0 car la pression, décroissant selon une loi en $\frac{K_1}{a^4}$, tombe très rapidement à des valeurs extrêmement faibles.

La courbe représentant, à température constante, la variation de la pression d'équilibre en fonction de la concentration atomique en cuivre N présente ainsi deux branches correspondant chacune à l'un des deux oxydes et se coupant au point de coordonnées (N_0, p_3).

Les mesures potentiométriques nous ont fourni l'activité a_0 du cuivre dans l'alliage de concentration N_0. Les constantes d'équilibre K_1 et K_2 relatives à la décomposition respective des oxydes Cu_2O et CuO en cuivre et oxygène s'en déduisent aisément :

$$K_1 = p_3 a_0^4$$
$$K_2 = p_3 a_0^2.$$

Chaque point de l'une ou l'autre des deux branches de la courbe (p, N) permet le même calcul, ce qui constitue une vérification de la constance de K_1 et K_2 à une température donnée. C'est la moyenne des résultats ainsi obtenus sur chacune des deux branches que nous avons finalement choisie comme constante d'équilibre de dissociation de l'oxyde correspondant, en cuivre et oxygène. On peut voir, par les tableaux ci-dessous, que les différentes valeurs ne s'écartent qu'exceptionnellement de plus de 5 o/o de la valeur moyenne.

Nos mesures sont relatives aux températures de 738°, 785°, 830°, 870° et 883° C ; à des températures plus élevées, les alliages à points de fusion les plus bas seraient fondus, ce qui entraînerait une dissolution de Cu_2O, dans le cuivre et rendrait très difficile l'interprétation des phénomènes.

Nous donnerons tout d'abord les résultats relatifs à la branche CuO, puis ceux relatifs à la branche Cu_2O, pour chacune de nos températures d'expériences.

I. *Branche* CuO.

1) $t = 738°$ C.

N_{Cu}	a_{Cu}	p mm. Hg.	$K_2 = p.a^2$
0,009	0,002	338	$1,35.10^{-3}$
0,013	0,003	139	1,25
0,029	0,008	20,8	1,33
0,048	0,017	3,9	1,13
0,064	0,025	1,9	1,19
0,088	0,037	1,01	1,38
0,107	0,047	0,76	1,68
0,128	0 058	0,44	1,48
0,141	0,064	0,30	1,23
0,164	0,077	0,20	1,19
0,175	0,085	0,17	1,23

Valeur moyenne : $K_2 = 1,31.10^{-3}$.

2) $t = 785°$ C.

N	a	p	K_2
0,0136	0 004	473	$7,58\ 10^{-3}$
0,0143	0,005	298	7,43
0,0165	0 006	229	8,25
0,031	0,012	50,7	7,30
0,048	0 020	20,4	8,16
0,064	0,030	9,0	8 10
0,088	0,044	3,80	7,36
0,107	0 060	2,22	7,98
0,128	0,070	1,45	7,12
0,141	0,077	1,25	7,41
0,164	0,093	0,82	7,10
0,175	0,100	0,75	7,50

Valeur moyenne : $K_2 = 7,61.10^{-3}$.

3) $t = 830°$ C.

N	a	p	K_2
0,022	0 007	563	$2{,}76 . 10^{-2}$
0,034	0,015	129	2,90
0,050	0,025	48,3	3,02
0,065	0 035	23,4	2,86
0,088	0,053	9,15	2,57
0,108	0,068	5,80	2,68
0,129	0,078	4,39	2,67
0,142	0,090	3,62	2,93
0,164	0,106	2 58	2,89

Valeur moyenne : $K_2 = 2{,}81 . 10^{-2}$.

4) $t = 870°$ C.

N	a	p	K_2
0,028	0,013	518	$8{,}76 . 10^{-2}$
0,030	0,014	468	9,18
0,039	0 020	214,5	8,58
0,052	0,027	120 5	8,78
0,067	0,040	57,7	9,24
0,090	0,060	25,3	9,12
0,108	0,075	15,9	8,96
0,129	0,092	10,5	8,88
0,142	0,102	8,4	8 75
0,164	0.120	6,3	9,06

Valeur moyenne : $K_2 = 8{,}93 . 10^{-2}$.

5) $t = 883°$ C.

N	a	p	K_2
0,031	0,015	506	$1{,}14 . 10^{-1}$
0,054	0,030	142	1,28
0,069	0,045	76	1,26
0,090	0,062	35,1	1,35
0,109	0,078	20	1,22
0,129	0,095	14	1,26
0,142	0,105	11,6	1,28
0,164	0,125	8,45	1,32

Valeur moyenne : $K_2 = 1{,}30 . 10^{-1}$.

II. *Branche* Cu_2O.

1) $t = 738°$ C.

N_{Cu}	a_{Cu}	p mm. Hg	$K_1 = p.a^4$
0,177	0,087	0,16	$0,92.10^{-5}$
0,200	0,100	0,10	$1,00.10^{-5}$
0,221	0,114	0,06	$1,01.10^{-5}$

Valeur moyenne : $K_1 = 0,98.10^{-5}$.

2) $t = 785°$ C.

N	a	p	K_1
0,177	0,100	0,65	$6,5\ 10^{-5}$
0,200	0,117	0,37	6,95
0,221	0 130	0,24	6,86
0,233	0,137	0,20	7,07

Valeur moyenne : $K_1 = 6,85.10^{-5}$.

3) $t = 830°$ C.

N	a	p	K_1
0,177	0,115	1,72	$3,01.10^{-4}$
0,200	0,135	0,96	3,19
0,221	0,150	0,59	2,99
0,233	0,160	0,45	2,95
0,245	0,170	0,35	2,92
0,264	0,190	0,24	3,13
0,281	0,205	0,18	3,18

Valeur moyenne : $K_1 = 3,05.10^{-4}$.

4) $t = 870°$ C.

N	a	p	K_1
0,177	0,130	3,76	$1,07.10^{-3}$
0,200	0,153	2,32	1,27
0,221	0,170	1,34	1,12
0,233	0,183	0,96	1,08
0,245	0,195	0,76	1,10
0,264	0,213	0,56	1,16
0,281	0,227	0,45	1,20

Valeur moyenne : $K_1 = 1,14.10^{-3}$.

5) $t = 883°$ C.

N	a	p	K_1
0,177	0,140	4,58	$1,76.10^{-3}$
0,200	0,160	2,84	1,86
0,221	0,180	1,88	1,97
0,233	0,195	1,41	2,04
0,245	0,205	1,09	1,92
0,264	0,225	0,74	1,89
0,281	0,240	0,55	1,82

Valeur moyenne : $K_1 = 1,89.10^{-3}$.

Le tableau suivant est une récapitulation des valeurs de K_1 et de K_2 avec, en regard, la valeur de K_3 que l'on en déduit par la relation $K_3 = \frac{K_2^2}{K_1}$, comparée à la valeur de K_3 expérimentale.

t °C	738	785	830	870	883
K_1 . . .	$0,98.10^{-5}$	$6,85.10^{-5}$	$3,05\ 10^{-4}$	$1,14.10^{-3}$	$1,89.10^{-3}$
K_2 . . .	$1,31.10^{-3}$	$7,61.10^{-3}$	$2,81.10^{-2}$	$8,93.10^{-2}$	$1,30.10^{-1}$
K_3 calc. .	0,175	0,845	2,59	7,00	8,95
K_3 exp. .	0,17	0,68	2,32	6,25	8,40

Les divergences entre les valeurs de K_3 calculées et mesurées s'expliquent par les erreurs sur les mesures des activités, qui intervien-

nent dans le calcul par leur carré ou leur quatrième puissance selon que l'on a affaire à CuO ou à Cu_2O. Ainsi une erreur de 5 o/o sur les activités peut entraîner une erreur de 20 o/o sur K_1 et 10 o/o sur K_2, d'où une erreur possible de 40 o/o sur K_3.

La figure 8 est un exemple, pour la température de 830° C., de la variation de la pression d'équilibre en fonction de la concentration en cuivre. Nous avons dû nous limiter à la région voisine du point (N_0, p_3); il est en effet impossible de tracer lisiblement, sur un même diagramme, la courbe complète, depuis des pressions de plusieurs centaines de millimètres de mercure jusqu'à une fraction de millimètre.

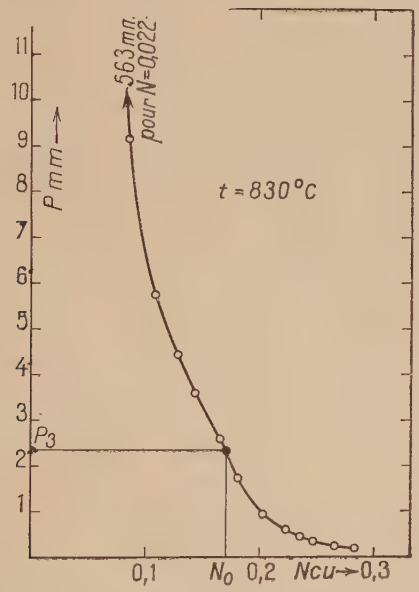


Fig. 8.

TROISIEME PARTIE

DÉTERMINATION DES CHALEURS DE FORMATION DES OXYDES DE CUIVRE. DISCUSSION DES RÉSULTATS

Les plus récentes tables de constantes thermodynamiques du National Bureau of Standards (Washington D. C.) adoptent les valeurs suivantes pour les chaleurs de formation et les entropies stan-

dard des oxydes de cuivre, sans toutefois préciser la manière dont a été choisie la chaleur de formation de Cu_2O qui ne correspond à aucune de celles indiquées dans les mémoires originaux. Le nombre donné pour CuO est tiré des mesures calorimétriques de Thomsen.

	Q_0	S_0
Cu_2O	39 840 cal./mole	24,1 ± 1,5 cal./°/mole
CuO	37 100 cal./mole	10,4 ± 0,2 cal./°/mole

Il est possible, à l'aide de ces données, de calculer les constantes d'équilibre K_1 et K_2 relatives aux dissociations respectives de Cu_2O et CuO en cuivre et oxygène, à condition de connaître les variations des chaleurs spécifiques de tous les constituants en fonction de la température. Nous avons utilisé à cet effet, les formules suivantes, où T représente la température absolue et C_p la chaleur spécifique à pression constante en cal./°/mole :

O_2 $\quad C_p = 0{,}0954 + 3{,}2533.10^{-3}T - 1{,}0171.10^{-6}T^2$ (Spencer et Justice) (10)
Cu $\quad C_p = 5{,}44 + 1{,}462.10^{-3}T$ (Kelley) (11)
Cu_2O $\quad C_p = 15{,}05 + 5{,}46.10^{-3}T$ (Wöhler et Jochum) (12)
CuO $\quad C_p = 8{,}32 + 7{,}1.10^{-3}T$ (Randall, Nielsen et West) (13).

On connaît enfin avec une très grande précision les entropies standard de l'oxygène et du cuivre.

O_2 $\quad S^0 = 49{,}03 \pm 0{,}01$ cal./°/mole
Cu $\quad S^0 = 7{,}97 \pm 0{,}05$ cal./°/mole (Kelley) (14).

On peut alors écrire :

$$A = RT \operatorname{Log} K = Q^0 + T\Sigma\nu_i S_i^0 - \int_{298}^{T} \Sigma\nu_i C_{ip} dT + T\int_{298}^{T} \frac{\Sigma\nu_i C_{ip}}{T} dT.$$

A représente l'affinité propre de la réaction et
Q^0 la quantité de chaleur dégagée dans les conditions standard ; les ν_i sont les coefficients stœchiométriques comptés positivement pour les corps apparaissant au second membre, négativement pour ceux disparaissant du premier membre.

Nous avons fait les calculs correspondant aux températures de nos mesures d'équilibres :

738, 785, 830, 870 et 883° C.,

soit respectivement :

1 011, 1 058, 1 103, 1 143 et 1 156° K

Réaction (I) : $2Cu_2O \rightleftarrows 4Cu + O_2$

$$\Sigma\nu_i C_{ip} = -2{,}2446 - 1{,}8187.10^{-3}T. - 1{,}0171.10^{-6}T^2$$
$$\Sigma\nu_i S_i^0 = 32{,}71$$
$$Q_0 = -79\,680.$$

Réaction (II) : $2CuO \rightleftarrows 2Cu + O_2$

$$\Sigma\nu_i C_{ip} = 0{,}3354 - 8{,}0227.10^{-3}T - 1{,}0171.10^{-6}T^2$$
$$\Sigma\nu_i S_i^0 = 44{,}17$$
$$Q_0 = -74{,}200.$$

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant, où nous avons exprimé K_1 et K_2 en mm. Hg et indiqué, en comparaison, les valeurs déduites de nos expériences.

	$t \rightarrow$	738° C	785° C	830° C	870° C	883 °C
Réaction (I).	K_1 calculé	$2{,}62.10^{-8}$	$1{,}44\ 10^{-7}$	$6{,}35.10^{-7}$	$2{,}14.10^{-6}$	$3{,}13.10^{-6}$
	K_1 mesuré	$0{,}98.10^{-5}$	$6{,}85.10^{-5}$	$3{,}05.10^{-4}$	$1{,}14.10^{-3}$	$1{,}89.10^{-3}$
Réaction (II).	K_2 calculé	$1{,}15.10^{-4}$	$5{,}41.10^{-4}$	$2{,}10.10^{-3}$	$6{,}34.10^{-3}$	$8{,}92.10^{-3}$
	K_2 mesuré	$1{,}31.10^{-3}$	$7{,}61.10^{-3}$	$2{,}81.10^{-2}$	$8{,}93.10^{-2}$	$1{,}30.10^{-1}$

Le désaccord est très important, surtout pour la réaction concernant Cu_2O, où l'expérience conduit à des nombres environ 500 fois plus élevés que le calcul. Ce même rapport oscille autour de 14 pour la dissociation de l'oxyde cuivrique.

Il est donc évident que certaines valeurs qui ont servi de base à notre calcul, sont entachées d'une erreur considérable.

On ne peut accuser les termes relatifs aux chaleurs spécifiques, dont la contribution est assez faible. Les entropies standard de CuO, et surtout de Cu_2O, comportent une certaine indétermination ; leur calcul est fondé sur les mesures de chaleurs spécifiques à basse température de Millar (15) et de Clusius et Harteck (16) ; mais l'oxyde cuivreux n'a été étudié que jusqu'à 70°8 K et l'extrapolation jusqu'au zéro absolu est d'autant plus hasardeuse qu'à cette température sa chaleur spécifique conserve encore une valeur voisine de 8 cal./°/mole, alors que celle de l'oxyde cuivrique est déjà tombée à 2 environ. L'imprécision de $\pm 1{,}5$ sur le nombre représentant l'entropie de Cu_2O ne peut toutefois être rendue seule responsable des divergences signalées : elle ne multiplie ou ne divise en effet que par un facteur légèrement supérieur à 2 le résultat du calcul théorique. Les valeurs adoptées jusqu'à ce jour pour les chaleurs de formation standard des oxydes de cuivre nous paraissent donc assez inexactes.

La chaleur de dissociation de CuO en Cu_2O et l'entropie de l'oxyde cuivreux

Avant de faire la critique des méthodes utilisées par les précédents chercheurs pour leur détermination, nous voudrions montrer que les résultats de la dissociation de CuO en Cu_2O et oxygène appellent déjà quelques remarques intéressantes.

L'équilibre :

$$4CuO \rightleftarrows 2Cu_2O + O_2 \qquad \text{(III)}$$

a été très soigneusement étudié par Roberts et Smyth (3) qui ont prouvé en particulier que, contrairement aux conclusions antérieures de Wöhler (17), les deux oxydes ne forment pas de solution solide. On peut aussi, à partir des données indiquées plus haut, calculer les pressions d'oxygène relatives à cette dissociation ; les valeurs des chaleurs de formation $Q^0Cu_2O = 39\,840$ cal. et $Q^0CuO = 37\,100$ cal. conduisent à $Q^0_{CuO/Cu_2O} = -68\,720$ cal. pour la quantité de chaleur dégagée dans les conditions standard par la réaction (III).

On a donc ainsi :

Réaction (III) : $4CuO \rightleftarrows 2Cu_2O + O_2$

$$\Sigma\nu_i C_{ip} = 2{,}9154 - 14{,}2267.10^{-3}T - 1{,}0171.10^{-6}T^2$$
$$\Sigma\nu_i S_i^0 = 55{,}63$$
$$Q^0_{CuO/Cu_2O} - 68_{,} = 720.$$

Voici les résultats fournis par le calcul, comparés aux tensions de dissociation mesurées par Roberts et Smyth et figurant dans leur second mémoire :

t °C	900	920	940	960	980	1 000	1 040	1 080
p calculée en mm. Hg	37,6	58,4	91,6	134,5	199,7	291,8	623,9	1 167,5
p mesurée par Roberts et Smyth .	12,6	19,4	29,6	44,6	66,2	97,2	201,6	401,0
$\frac{p \text{ calculée}}{p \text{ mesurée}}$ . . .	2,99	3,01	3,09	3,02	3,02	3,00	3,09	2,92

On ne peut manquer d'être frappé de la constance remarquable du rapport $\frac{p \text{ calculée}}{p \text{ mesurée}}$. La forme même de l'équation :

$$\text{Log. K} = \frac{Q^0}{RT} + \frac{1}{R}\Sigma\nu_i S_i^0 - \frac{1}{RT}\int_{298}^{T}\Sigma\nu_i C_{ip}dT + \frac{1}{R}\int_{298}^{T}\frac{\Sigma\nu_i C_{ip}}{T}dT$$

permet d'en déduire que seul le terme constant $\frac{1}{R}\Sigma\nu_i S_i^0$ peut être entaché d'erreur : un écart sensible sur la valeur de Q^0_{CuO/Cu_2O} entraînerait en effet une variation de ce rapport en fonction de la température. Aussi pensons-nous que la valeur actuellement admise pour la chaleur de formation de Cu_2O, 39 840 cal./mole, et dont les tables du National Bureau of Standards n'indiquent pas l'origine, a probablement été obtenue à l'aide des résultats de la dissociation de CuO en Cu_2O, en adoptant 37 100 cal./mole pour la chaleur de formation de CuO.

On peut écrire en effet :

$$-Q^0_{CuO/Cu_2O} = 4Q^0_{CuO} - 2Q^0_{Cu_2O}$$

soit :

$$Q^0_{Cu_2O} = 1/2\,(37\,100 \times 4 - 68\,720) = 39\,840.$$

Quoi qu'il en soit, on devait pouvoir, à partir des mesures de Roberts et Smyth, calculer avec précision la variation d'entropie et la chaleur de réaction standard qui accompagnent la dissociation de CuO en Cu_2O et oxygène. Les valeurs des pressions d'équilibre à deux températures différentes permettent en effet le calcul des deux quantités Q^0_{CuO/Cu_2O} et $S^0_{Cu_2O} - 2S^0_{CuO}$.

Nous avons ainsi obtenu, en utilisant plusieurs combinaisons possibles de températures, les résultats suivants :

Températures en °C	Q^0_{CuO/Cu_2O} cal.	$S^0_{Cu_2O} - 2S^0_{CuO}$ cal./°
900- 980	— 68 289	2,03
900-1 000	— 68 509	2 12
900-1 040	— 68 426	2,09
900-1 080	— 69 148	2,40
920- 980	— 68 629	2,16
920-1 000	— 68 827	2,25
920-1 040	— 68 629	2,16
940-1 040	— 69 465	2,49
960-1 040	— 68 634	2,17
Moyenne . . .	— 68 728	2,20

On peut aussi déterminer graphiquement la pente de la droite représentant la variation de la quantité :

$$\Sigma = -R\,\mathrm{Log}\,p + 2{,}9154\,\mathrm{Log}\,T - 7{,}1133.10^{-3}T - 0{,}1695.10^{-6}T^2 = -\frac{Q_0}{T} + I$$

en fonction de $\frac{1}{T}$: on obtient ainsi directement la chaleur de réac-

tion Q_0 au zéro absolu et il est facile d'en déduire la valeur standard Q^0 ; cette méthode, qui est très souvent utilisée, comporte une extrapolation jusqu'à T infini, à partir de mesures effectuées dans un intervalle de températures toujours assez restreint, et on ne saurait trop insister sur le fait qu'elle convient en général très mal pour déterminer la variation d'entropie, une faible erreur sur la pente de la droite apportant une incertitude considérable sur la constante d'intégration.

Dans le cas actuel, cette méthode nous a fourni :

$$Q^0 = -\,68\,626 \text{ cal.}$$

tandis qu'un procédé analogue conduisait Randall, Nielsen et West (13) à la valeur :

$$Q^0 = -69\,000 \text{ cal. (ils donnent } 34\,500 \text{ pour } 1/2\,O_2).$$

Les faibles écarts entre les différentes valeurs de Q^0 sont dans la limite des erreurs sur les formules représentant les chaleurs spécifiques et sur la détermination graphique de Q_0 aussi conserverons-nous la valeur :

$$Q^0_{CuO/Cu_2O} = -\,68\,720 \text{ cal.}$$

peut être exacte à 200 ou 300 cal. près, et nous sommes sûrs de posséder ainsi une excellente relation entre les chaleurs de formation standard des deux oxydes.

La concordance remarquable de ces résultats notamment en ce qui concerne la différence d'entropie entre les deux oxydes provient sans aucun doute de l'exceptionnelle précision des mesures de Roberts et Smyth et il est justifié d'adopter la valeur 2,2 pour la différence des entropies standard de Cu_2O et de 2CuO.

Comme il est légitime de conserver la valeur $S^0_{CuO} = 10{,}4$, qui ne comporte qu'une imprécision de 0,2 cal./°, nous adopterons désormais $S^0_{Cu_2O} = 23{,}0$, ce qui est bien dans la limite de l'incertitude sur l'entropie de l'oxyde cuivreux ($24{,}1 \pm 1{,}5$).

On peut alors représenter avec une très bonne approximation la variation de la pression de dissociation de CuO en Cu_2O en fonction de la température par l'équation :

$$\text{Log } p = \frac{-\,68\,720}{RT} + \frac{53.43}{R} - \frac{1}{RT}\int_{298}^{T} \Sigma\nu_i C_{ip}\,dT + \frac{1}{R}\int_{298}^{T} \frac{\Sigma\nu_i C_{ip}}{T}\,dT.$$

Les pressions calculées par cette formule, comparées aux pressions mesurées par Roberts et Smyth, sont alors, en mm. Hg :

t °C	900	920	940	960	980	1 000	1 040	1 080
p calculée . . .	12,45	19,35	30,4	44,6	66,2	96,7	206,3	386
p mesurée . . .	12,6	19,4	29,6	44,6	66,2	97,2	201,6	401,0

A des températures plus basses, le calcul ainsi effectué fournit encore des résultats remarquablement précis : c'est ce qui ressort du tableau suivant, où nous indiquons en regard les pressions calculées et les pressions que nous avons observées aux températures de nos expériences :

t °C	738	785	830	870	883
p calculée en mm. Hg.	0,163	0,66	2,24	6,10	8,25
p observée	0,17	0,68	2,32	6,25	8,40

*
* *

Les différentes mesures des chaleurs d'oxydation du cuivre

Comme nous l'avons déjà signalé, la recherche des chaleurs de formation des oxydes de cuivre, a fait l'objet d'un certain nombre de travaux, relevant de trois méthodes différentes :

— Mesures potentiométriques.
— Calculs à partir de chaleurs de dissolution.
— Détermination de chaleurs de réduction.

Nous reproduisons ci-après les résultats obtenus par les différents auteurs, en indiquant la méthode utilisée ainsi que la valeur que l'on peut en déduire pour Q^0_{CuO/Cu_2O}.

Thomsen, qui fut le premier à s'attaquer à ce problème, a tiré les chaleurs de formation des deux oxydes de la mesure calorimétrique des dégagements de chaleur accompagnant les réactions que nous écrivons aujourd'hui :

$$SO_4H_2 + CuO \rightarrow SO_4Cu + H_2O$$
$$SO_4H_2 + Cu_2O \rightarrow SO_4Cu + Cu + H_2O$$

La chaleur de formation du sulfate de cuivre était calculée à partir de celle du sulfate ferreux, grâce à l'étude de la décomposition d'une solution de SO_4Cu par le fer métallique. Il est difficile de faire une

	Méthode	Q^0_{CuO} cal./mole	$Q^0_{Cu_2O}$ cal./mole	Q^0_{CuO/Cu_2O} cal.
Thomsen (18).	dissolution . .	37 160	40 810	— 67 020
Biltz, Rohlffs et Vogel (19).	dissolution . .	36 400	39 400	— 66 800
Wöhler et Jochum (12) .	réduction . .	33 020	43 000	— 46 080
Wartenberg et Werth (20) .	réduction . .	38 500 ± 200		
Maier (21) . .	f. é. m. de piles 1) calcul d'après le coefficient de tempér. .	38 652 ± 1 000	38 400 ± 2 000	— 77 808 ± 8 000
	2) calcul d'après l'affinité et les entropies . .	37 626 ± 200	40 375 ± 400	— 69 754 ± 1 600
Makolkin (22).	f. é. m. de piles calcul d'après l'affinité et les entropies . .		38 770	

critique des résultats de Thomsen, qui n'indique pas la précision de ses mesures ni les concentrations des solutions des différents corps ; on peut néanmoins reprocher à sa méthode de déduire la chaleur de formation de Cu_2O de la connaissance préalable de celle de CuO.

Quant à Biltz, Rohlffs et Vogel, c'est par les chaleurs de dissolution de CuO et Cu_2O dans un mélange d'eau de brome et d'acide bromhydrique qu'ils ont essayé d'aboutir aux valeurs cherchées. Les réactions :

$$2Cu + 1/2\ O_2 \rightarrow Cu_2O$$

et :

$$Cu + 1/2\ O_2 \rightarrow CuO$$

se présentent alors respectivement comme la somme de 9 et de 8 équations ; les auteurs avouent eux-mêmes que les chaleurs de formation de certains constituants intermédiaires sont assez mal connues ; on conçoit donc que, dans de telles conditions, il soit illusoire d'espérer une très grande précision.

Wartenberg et Werth, et Wöhler et Jochum ont tenté d'atteindre

les chaleurs de formation des oxydes de cuivre par l'intermédiaire de mesures calorimétriques du dégagement de chaleur accompagnant la réduction de ces composés par l'hydrogène. Wartenberg et Werth ont borné leurs expériences au cas de CuO, craignant peut-être que l'étude des deux oxydes ne conduisît à une valeur par trop aberrante pour la chaleur de dissociation de CuO en Cu_2O. Un tel scrupule n'a pas arrêté Wöhler et Jochum qui, pour cette dernière grandeur, ont abouti à la valeur pour le moins inattendue de — 46 080 cal. La thermodynamique présente heureusement des ressources inépuisables et un miraculeux hasard a voulu que l'équation de Nernst dont personne, pas même son auteur, n'a jamais attendu autre chose qu'un ordre de grandeur, fournît alors des pressions d'oxygène concordant assez bien avec les résultats expérimentaux de la dissociation de CuO en Cu_2O. Quoi qu'il en soit il est curieux de constater que la même méthode ait pu conduire Wartenberg et Werth d'une part, Wöhler et Jochum d'autre part, à des valeurs aussi différentes que 38 500 et 33 020 cal. pour la chaleur de formation de l'oxyde cuivrique ; les auteurs admettent que tout le composé réduit se retrouve à l'état de cuivre, mais il est possible, aux températures relativement basses des expériences, qu'une partie du CuO n'ait atteint que le stade intermédiaire de Cu_2O.

Les mesures potentiométriques fournissent directement l'affinité de la transformation qui s'effectue dans la pile ; la chaleur de réaction se déduit soit de l'étude du coefficient de température, soit de la connaissance des entropies des divers constituants, par application de la relation :

$$A = Q + T\Sigma\nu_i S_i.$$

On ne doit guère s'étonner de la faible précision des résultats obtenus par la première méthode ; Maier estime en effet qu'il est impossible de réaliser des piles absolument stables permettant une détermination aisée du coefficient de température. Les valeurs de l'affinité sont elles-mêmes sujettes à caution ; d'après le même auteur, les piles à électrodes d'oxydes métalliques sont très polarisables et sensibles aux moindres traces d'impuretés ; il est de plus permis d'hésiter sur la nature même de la réaction dont on mesure l'affinité.

Les chaleurs d'oxydation du cuivre déduites des tensions de dissociation de ses oxydes

Les mesures d'équilibres que nous avons effectuées nous ont fourni les constantes K_1 et K_2 relatives aux réactions :

$$2Cu_2O \rightarrow 4Cu + O_2$$

et :

$$2CuO \rightarrow 2Cu + O_2.$$

Nous connaissons d'autre part, la valeur de l'entropie standard de CuO (10,4) et nous avons pu préciser celle de Cu_2O (23,0). Il nous est dès lors possible de calculer la chaleur de réaction par la relation de Berthelot De Donder :

$$Q = A - T\frac{\partial S}{\partial \xi}$$

de façon beaucoup plus précise que nous ne pourrions le faire par la construction de la courbe $\Sigma = \frac{-Q}{T} + I$.

Dans le cas actuel, en effet, la constante d'équilibre fait intervenir l'activité du cuivre dans l'alliage par son carré ou par sa quatrième puissance, si bien qu'une erreur de 5 o/o sur cette activité entraîne une erreur possible de 10 o/o sur K_2 et de 20 o/o sur K_1. Dans ces conditions la méthode de la courbe Σ est particulièrement peu précise et l'extrapolation à $\frac{1}{T} = o$ ne permet pas de fixer la constante d'intégration, et en conséquence la variation d'entropie standard, à plus de $\pm$ 3 unités près pour le CuO, à plus de $\pm$ 6 unités près pour le Cu_2O.

Avec la relation de Berthelot De Donder, au contraire, l'erreur influe uniquement sur le logarithme de la constante d'équilibre, si bien qu'une même erreur de 5 o/o sur l'activité n'altère pas la chaleur de formation de plus de 2 o/o.

La relation de Berthelot De Donder est donc seule utilisable dans le cas actuel.

Introduisant les chaleurs spécifiques et les entropies standard, il vient :

$$2Q^0_{\text{oxyde}} = -RT \operatorname{Log} K + T\Sigma\nu_i S^0_i - \int_{298}^{T} \Sigma\nu_i C^{dT}_{ip} + T\int_{2,8}^{T} \frac{\Sigma\nu\, C_{ip}}{T}\, dT$$

et il nous est alors facile, à l'aide de cette équation, de calculer les chaleurs de formation standard Q^0_{oxyde} des deux oxydes. Nous avons maintenant : $\Sigma\nu_i S^0_i = 34{,}91$ pour la réaction de dissociation de Cu_2O.

Les tableaux suivants représentent les résultats que nous avons ainsi obtenus :

I. — Calcul de la chaleur de formation de Cu_2O

t °C	738	785	830	870	883
T °K	1 011	1 058	1 103	1 143	1 15
K mm.	$0{,}98.10^{-5}$	$6{,}85.10^{-5}$	$3{,}05.10^{-4}$	$1\,14.10^{-3}$	$1{,}89.10^{-3}$
RT Log K atm.	— 36 488	— 34 098	— 32 276	— 30 452	— 29 637
$T\Sigma\nu_i S_i^0$	35 294	36 935	38 506	39 902	40 356
$\int_{298}^{T}\Sigma\nu_i C_{ip}\,dT$	— 2 790	— 3 035	— 3 278	— 3 501	— 3 574
$T\int_{298}^{T}\frac{\Sigma\nu_i C_{ip}}{T}\,dT$	— 4 563	— 5 024	— 5 485	— 5 912	— 6 053
$Q^0_{Cu_2O}$	35 005	34 522	34 288	33 972	33 757

Valeur moyenne : $Q^0_{Cu_2O} = 34\,309$.

Les écarts assez sensibles par rapport à la valeur moyenne s'expliquent par le faible nombre de mesures relatives à la dissociation de Cu_2O, à cause de la rapide diminution de la pression en fonction de l'augmentation du taux en cuivre de l'alliage.

II. — Calcul de la chaleur de formation de CuO

t °C	738	785	830	870	883
T °K	1 011	1 058	1 103	1 143	1 156
K mm.	$1{,}31.10^{-3}$	$7{,}61.10^{-3}$	$2{,}81.10^{-2}$	$8\,93.10^{-2}$	$1{,}30.10^{-1}$
RT Log K atm.	— 26 656	— 24 198	— 22 363	— 20 549	— 19 920
$T\Sigma\nu_i S_i^0$	44 656	46 732	48 720	50 436	51 061
$\int_{298}^{T}\Sigma\nu_i C_{ip}\,dT$	— 3 845	— 4 271	— 4 699	— 5 098	— 5 231
$T\int_{298}^{T}\frac{\Sigma\nu_i C_{ip}}{T}\,dT$	— 5 848	— 6 556	— 7 272	— 7 940	— 8 165
Q^0_{CuO}	34 655	34 322	34 255	34 097	34 024

Valeur moyenne : $Q^0_{CuO} = 34\,271$.

Nous aboutissons donc aux résultats suivants :

$$Q^0_{Cu_2O} = 34{,}309 \text{ cal./mole}$$

$$Q^0_{CuO} = 31\,271 \text{ cal./mole}$$

d'où l'on tire : $Q^0_{CuO/Cu_2O} = -68\,466$ cal., valeur très voisine de celle que nous avions admise pour la chaleur de dissociation de CuO en Cu_2O, — 68 720 cal.

A l'aide de ces nouvelles données, on calcule les valeurs représentées dans le tableau ci-dessous pour les pressions d'oxygène, exprimées en millimètres de mercure, relatives aux équilibres :

(I) $2Cu_2O \rightleftarrows 4Cu + O_2$
(II) $2CuO \rightleftarrows 2Cu + O_2$
(III) $4CuO \rightleftarrows 2Cu_2O + O_2$

et jusqu'à la température de l'eutectique $Cu - Cu_2O$. Nous donnons en comparaison les valeurs expérimentales.

	t °C →	738	785	830	870	883	1 065
Equilibre (I).	p calc.	$1{,}96.10^{-5}$	$8{,}39.10^{-5}$	$2{,}99.10^{-4}$	$8{,}46.10^{-4}$	$1{,}17.10^{-3}$	$5{,}26.10^{-2}$
	p mes.	$0{,}98.10^{-5}$	$6\,85.10^{-5}$	$3{,}05.10^{-4}$	$1{,}14.10^{-3}$	$1{,}89.10^{-3}$	
Equilibre (II).	p calc.	$1{,}92\ 10^{-3}$	$7{,}99.10^{-3}$	$2{,}77.10^{-2}$	$7{,}66.10^{-2}$	$1{,}05.10^{-1}$	4,14
	p mes.	$1{,}31.10^{-3}$	$7{,}61.10^{-3}$	$2{,}81.10^{-2}$	$8{,}93.10^{-2}$	$1{,}30\ 10^{-1}$	
Equilibre (III).	p calc.	$1\ 85.10^{-4}$	$7\ 45.10^{-4}$	2,52	6,82	9,22	327
	p mes.	$1{,}7\ .10^{-4}$	$6{,}8\ .10^{-4}$	2,32	6,25	8,40	314

*
* *

Examen de quelques autres réactions intéressant les oxydes de cuivre

Les valeurs que nous venons d'obtenir trouvent une confirmation dans l'explication du désaccord signalé par Kelley (23) au sujet de la chaleur de formation du sulfate de cuivre. La détermination la plus directe de cette grandeur a été réalisée par Ishikawa et Murooka (24) que des mesures potentiométriques relatives à la réaction :

$$Cu + SO_4Hg_2 \rightarrow SO_4Cu + 2Hg$$

ont conduit à la valeur $Q^0_{SO_4Cu} = 184\,300$, considérée aujourd'hui comme la plus probable.

Mais d'autres méthodes, faisant précisément intervenir les oxydes de cuivre permettent le calcul de la même grandeur.

C'est tout d'abord l'étude de la réaction :

$$SO_4Cu + Cu_2O \rightarrow 3CuO + SO_2 \qquad (a)$$

qui, d'après Reinders et Goudriaan (25), s'effectue en deux temps :

$$4SO_4Cu + Cu_2O \rightarrow 3(CuO.SO_4Cu) + SO_2 \qquad (b)$$
$$(CuO.SO_4Cu) + Cu_2O \rightarrow 4CuO + SO_2 \qquad (c)$$

Kelley a adopté les chaleurs de formation des oxydes de cuivre résultant des expériences de Maïer ; les données de Reinders et Goudriaan sur les pressions de SO_2 au-dessus des systèmes (*b*) et (*c*) l'ont alors conduit à la valeur 188 690 cal. pour la chaleur de formation standard du sulfate de cuivre. Le même calcul, à partir des nombres fournis par nos expériences, nous donne la valeur :

$$Q^0_{SO_4Cu} = 184\,604 \text{ cal.}$$

se rapprochant beaucoup plus de celle de Ishikawa et Murooka.

Reinders et Goudriaan ont aussi étudié la réaction :

$$SO_4Cu \rightarrow CuO + SO_2 + 1/2\ O_2 \qquad (d)$$

qui ne fait intervenir que l'oxyde cuivrique et qui se décompose comme la précédente, en deux équations :

$$2SO_4Cu \rightarrow (CuO.SO_4Cu) + SO_2 + 1/2\ O_2 \qquad (e)$$
$$(CuO.SO_4Cu) \rightarrow 2CuO + SO_2 + 1/2\ O_2 \qquad (f)$$

Kelley, de la même manière, en a tiré la valeur de la chaleur de formation du sulfate de cuivre : $Q^0_{SO_4Cu} = 188\,000$ cal. Là encore nous assistons à une nette amélioration en effectuant le calcul à l'aide de la valeur $Q^0_{CuO} = 34\,271$ cal. puisque nous arrivons ainsi à :

$$Q^0_{SO_4Cu} = 183\,880 \text{ cal.}$$

L'accord peut être considéré comme très satisfaisant, si l'on remarque que certaines grandeurs, comme les chaleurs spécifiques du sulfate de cuivre et du composé $(CuO.SO_4Cu)$ comportent une large indétermination.

D'autre part, Randall, Nielsen et West (13) se fondant sur les

données de Roberts et Smyth (3) relatives à la dissociation de l'oxyde cuivreux solide en cuivre liquide et oxygène :

$$2Cu_2O \text{ solide} \rightarrow 4Cu \text{ liquide} + O_2$$

à des températures comprises entre 1 119° et 1 184° C., ont remarqué que la chaleur de formation standard de Cu_2O indiquée par Thomsen (40 810 cal./mole) devait être trop forte d'environ 3 650 cal., ce qui fournirait alors la valeur : $Q^0_{Cu_2O} = 37\,160$ cal./mole. Nous avons trouvé : $Q^0_{Cu_2O} = 34\,309$ cal./mole, ce qui conduirait à des pressions d'équilibre calculées environ 10 fois plus fortes que celles mesurées par Roberts et Smyth. Mais il est difficile de tirer des conclusions précises d'expériences réalisées au-dessus de la température de 1065°C. correspondant à l'eutectique $Cu - Cu_2O$, dans un domaine où l'on connaît mal l'état et l'activité des constituants dissous.

Signalons enfin que Vogel et Pocher (26) ont cru remarquer, au-dessous de 375° C., une décomposition de l'oxyde cuivreux selon la réaction :

$$Cu_2O \rightarrow CuO + Cu.$$

Ceci prouverait que la chaleur de formation standard de Cu_2O est inférieure à celle de CuO d'environ 3 000 cal., et la valeur — 68 720 cal. de la chaleur de dissociation de CuO en Cu_2O permettrait de calculer :

$$Q_{Cu_2O} = 28\,500 \text{ cal.}$$

$$Q^0_{CuO} = 31\,500 \text{ cal.}$$

Ces nombres nous semblent vraiment bien trop faibles.

Nous pensons donc, d'après nos propres expériences, ainsi que d'après l'étude de la dissociation de CuO en Cu_2O et oxygène, que les valeurs les plus probables des constantes thermodynamiques standard des oxydes de cuivre sont :

$Q^0_{Cu_2O} = 34\,309$ cal./mole	$S^0_{Cu_2O} = 23{,}0$ cal./°/mole
$Q^0_{CuO} = 34\,271$ cal./mole	$S^0_{CuO} = 10{,}4$ cal./°/mole

RÉSUMÉ

Les grandes divergences entre les différentes valeurs que l'on trouve dans la littérature pour les chaleurs de formation des oxydes de cuivre, ainsi que l'imprécision relative à l'entropie de Cu_2O, nous ont conduit à tenter de préciser les propriétés thermodynamiques standard de ces corps par une méthode plus directe que celles utilisées jusqu'à ce jour. Nous nous sommes adressé à la dissociation directe de CuO et Cu_2O en cuivre et oxygène en présence d'or, qui forme avec le cuivre libéré une solution solide dans laquelle il nous était nécessaire de connaître l'activité de ce métal.

La première partie est donc relative à la détermination, dans une zone de températures s'étendant de 400° à 850° C., de l'activité du cuivre en fonction de sa concentration moléculaire dans des alliages cuivre-or, grâce à des mesures de forces électromotrices de piles Cu/CuCl, KCl/alliage (Cu-Au). Disposant déjà, entre 400° et 600° C. environ, des données de Wagner et Engelhardt, nous avons pu constater, dans cette région, la reproductibilité satisfaisante des résultats fournis par cette méthode.

Dans la seconde partie, des mesures de pressions d'oxygène effectuées entre 738° et 883° C. nous ont permis d'atteindre directement les constantes d'équilibre relatives aux dissociations respectives de CuO et Cu_2O en cuivre et oxygène ; nous avons également déterminé, aux mêmes températures, les tensions de dissociation de CuO en Cu_2O, dont on ne possédait de valeurs expérimentales qu'au-dessus de 900° C.

Dans la troisième partie, après avoir tiré de fructueux enseignements des données de Roberts et Smyth sur la dissociation de CuO en Cu_2O et oxygène, nous avons montré pour quelles raisons on ne devait pas attendre une grande précision des déterminations antérieures des chaleurs d'oxydation du cuivre ; nous avons ensuite calculé ces grandeurs à partir des résultats de nos expériences et nous avons abouti aux valeurs standard suivantes :

$$Q^0_{Cu_2O} = 34\,309 \text{ cal./mole}$$
$$Q^0_{CuO} = 34\,271 \text{ cal./mole}$$

qui sont confirmées par l'étude de quelques réactions faisant intervenir les oxydes et le sulfate de cuivre.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. E. Slade et F. D. Farrow. — *Proc. Roy. Soc.*, 1912, **87** A, 524.
(2) H. W. Foote et E. K. Smith. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1908, **30**, 1344.
(3) F. H. Smyth et H. S. Roberts. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 2582. H. S. Roberts et F. H. Smyth. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 1061.
(4) C. Wagner et G. Engelhardt. — *Z. physik. Chem.*, 1932, **A 159**, 241.
(5) F. E. Beamish, J. J. Russel et J. Seath. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1937, **9**, 174.
(6) H. Reinhold. — *Z. anorg. Chem.*, 1928, **171**, 181.
(7) E. Rudolfi. — *Z. anorg. Chem.*, 1910, **67**, 65.
(8) E. Sedström. — *Tables Annuelles de Constantes*, vol. VI, p. 721.
(9) R. M. Barrer. — *Journ. Chem. Soc.*, 1934, 378.
(10) H. M. Spencer et J. L. Justice. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2311.
(11) K. K. Kelley. — Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy II. High — temperature Specific — heat Equations for Inorganic Substances. *Bureau of Mines*, 1934. *Bull.* 371.
(12) L. Wöhler et M. Jochum. — *Z. physik. Chem.*, 1933, **A 167**, 169.
(13) M. Randall, R. F. Nielsen et G. H. West. — *Ind. Eng. Chem.*, 1931, **23**, 388.
(14) K. K. Kelley. — Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy IX. The Entropies of Inorganic Substances. Revision (1940) of Data and Methods of Calculation. *Bureau of Mines*, *Bull.* 434.
(15) R. W. Millar. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 215.
(16) K. Clusius et P. Harteck. — *Z. physik. Chem.*, 1928, **134**, 243.
(17) L. Wöhler. — *Z. Elektrochem.*, 1906, **12**, 781.
(18) J. Thomsen. — *Thermochemischer Untersuchungen*, Stuttgart, 1906.
(19) W. Biltz, G. Rohlffs et H. U. v. Vogel. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1934, **220**, 113.
(20) H. v. Wartenberg et H. Werth. — *Z. Elektrochem.*, 1932, **38**, 401.
(21) Ch. G. Maier. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 194.
(22) I. A. Makolkin. — *J. Phys. Chem.* (U. R. S. S.), 1942, **16**, 18.
(23) K. K. Kelley. — Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy VII. The Thermodynamic Properties of Sulfur and its Inorganic Compounds. *Bureau of Mines*, 1937, *Bull.* 406.
(24) F. Ishikawa et T. Murooka. — *Sci. Repts. Tohoku Imp. univ.*, 1933, **22**, 138.
(25) W. Reinders et F. Goudriaan. — *Verslag. Amst.*, 1915-1916, **24**, 33.
(26) R. Vogel et W. Pocher. — *Z. Metallkunde*, 1929, **21**, 333 et 368.

LIVRES NOUVEAUX

Dosages colorimétriques. Principes et Méthodes, de MM. G. Charlot et R. Gauguin, 243 pages, Masson et Cie, éditeurs, 120, Bd Saint-Germain, Paris.

Conçu dans le même esprit, et présenté avec la même clarté que les précédents ouvrages de M. Charlot et de ses collaborateurs, ce traité d'absorptiométrie s'adresse à l'analyste moderne. A l'heure actuelle, les méthodes colorimétriques prennent de plus en plus d'importance au laboratoire : leur mise en application est rapide et d'autre part, leur précision s'étant améliorée avec le perfectionnement technique des appareils, ces méthodes ne sont plus réservées au seul dosage des traces.

Ce traité comprend deux parties :

Dans la première partie, MM. Charlot et Gauguin exposent les principes généraux d'absorptiométrie et les méthodes de comparaison et de détermination des densités optiques. Ils décrivent les types d'appareils actuellement utilisés et étudient suivant les cas, les facteurs qui interviennent pour limiter la précision des mesures. L'analyste est ensuite guidé au cours de la réalisation pratique des dosages.

Puis, un important chapitre est consacré à la séparation quantitative des traces d'élément. L'extraction par solvants, de composés organiques des ions minéraux est la méthode de séparation la plus importante. A l'aide d'exemples, les Auteurs mettent en évidence l'influence des différents facteurs qui sont à la disposition du chimiste, en particulier le *p*H, la formation de complexes.

La deuxième partie comprend pour chaque élément classé alphabétiquement :

1° les séparations de traces ;

2° les dosages colorimétriques possibles avec leurs modes opératoires, la limite de sensibilité et la précision pour chacun d'eux ;

3° une bibliographie judicieusement choisie avec les références les plus récentes.

Nul doute que ce livre ne rende les plus grands services à l'ingénieur soucieux de résoudre de nouveaux problèmes d'analyse et d'améliorer sa technique. Il sera également lu avec intérêt par tous ceux qui désirent suivre l'évolution de la chimie analytique moderne.

Odette Grosdenis.

Lehrbuch der Anorganischem Chemie, par le Professeur Dr. Ernst H. Riesenfeld, 720 pages, 5e édition 1950, Rascher, Zürich.

La première parution du livre aujourd'hui classique du Professeur E. H. Riesenfeld remonte à 1934. Réédité à la veille de la guerre il se trouvait depuis longtemps épuisé et beaucoup se réjouiront d'en voir paraître une nouvelle édition. Des raisons d'ordre linguistique en limiteront cependant la diffusion en France.

La forme de l'ouvrage demeure inchangée. La description des propriétés des éléments et de leurs principales combinaisons reste présentée sous une forme classique mais a été enrichie de nombreuses additions. Les principales questions générales sont traitées brièvement dans des paragraphes indépendants qui sont dispersés dans les différents chapitres du livre. Parmi ceux-ci figurent la théorie électronique de la valence, la fission nucléaire, les éléments transuraniens, et quelques autres questions ayant subi des développements récents.

On peut regretter cependant que dans un livre comme celui-ci, les aperçus physico-chimiques des phénomènes décrits ne soient pas mêlés plus intimement aux parties purement descriptives. C'est ainsi que les réactions de réduction des oxydes de fer par l'hydrogène et l'oxyde de carbone sont longuement décrites, sans qu'il soit fait mention du diagramme d'équilibre entre les différents oxydes et les mélanges gazeux oxydo-réducteurs de composition variable aux différentes températures.

On peut se demander d'autre part pourquoi, comme dans les éditions précédentes, l'auteur a traité à part les propriétés de l'eau et de ses constituants, l'exposé du tableau périodique des éléments ne venant qu'après cette étude.

Ces réserves mises à part le traité de chimie minérale du Professeur Riesenfeld constitue un bon livre didactique qui peut être utile aussi bien aux étudiants qu'aux chimistes qui désirent chercher des renseignements généraux en dehors de leur spécialité. Il convient d'autre part de féliciter l'éditeur auquel nous sommes redevables d'une très belle présentation.

Bénard.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1952, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1499. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2574. — 7-1952.

SUR LA SÉPARATION DU CÉSIUM, DU RUBIDIUM ET DU POTASSIUM

(AVEC CONSIDÉRATIONS SUR LA SYNCRISTALLISATION)

Par Marcel DELÉPINE

L'origine de ce travail remonte à près de vingt années, alors que j'étais directeur scientifique des recherches pharmaceutiques de la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc à Vitry-sur-Seine. Il avait été demandé à la Société une fourniture assez importante d'éosinate de césium, quelque chose comme 100 kg. A cette époque, l'usine de Vitry exploitait des lépidolites en vue de l'extraction de la lithine ; les métaux alcalins restaient dans les eaux-mères, soit à l'état de sulfates, si l'on avait suivi le procédé au plâtre, soit à l'état de carbonates dans les attaques à la chaux. Quoi qu'il en soit, ces eaux-mères étaient facilement transformables en aluns qui rassemblaient le césium et le rubidium du minerai de lithium, aluns dilués dans une forte proportion d'alun de potassium. C'est à partir de ces aluns que l'extraction fut poursuivie.

En réalité, il existe sur ce sujet un travail déjà ancien de Setterberg (1), exécuté dans le laboratoire de Marquart à Bonn ; d'après cet auteur, l'extraction des sels de césium et de rubidium par les aluns est facile et conduit à des sels purs. « J'ai, dit-il, en 14 jours, préparé 40 kg. d'alun de rubidium, 10 kg. d'alun de césium... ». Bien longtemps auparavant, en 1865, Redtenbacher (1) avait utilisé également les aluns et écrit que par leur emploi la fabrication de produits purs était aisée.

Si la préparation des aluns, aux dires de Setterberg et de Redtenbacher est facile, sans autre usage que des cristallisations en milieu aqueux, elle n'en est pas moins laborieuse. Un exemple se trouve

(1) Carl Setterberg, *Ann. der Chem.*, 1882, **211**, 100. — Redtenbacher, *J. f. prakt. Chem.*, 1865, **94**, 442.

:ication périodique bimestrielle.

dans un travail de Browning et Spencer, en 1916 ([2]). Ces auteurs écrivent que pour des aluns du lépidolite, il faut 6 cristallisations, pour que les premiers cristaux ne contiennent plus que Rb et Cs. Puis, ce mélange demande 7 cristallisations pour que la partie la moins soluble soit de l'alun pur de césium ; enfin, pour que le rubidium soit séparé du césium il en faut 22. Ce mémoire ne comporte pas les proportions de solvant ; c'est cependant une donnée importante, puisque selon la quantité de solvant le dépôt varie en quantité et en composition.

Nous n'allons pas mentionner tous les travaux de séparation dont on trouvera d'ailleurs la bibliographie dans les Traités de Pascal ou de Gmelin. Ceux qui sont rédigés en vue de l'analyse, comportent des détails sur les quantités de réactifs ; quand il s'agit de préparations en grand, les proportions des solvants sont rarement données. C'est pourquoi je pense que le travail qui suit pourra être utile ; dans la plupart des cas, les proportions seront mentionnées ; quand elles ne le sont pas, c'est que les expériences proviennent d'une époque où leur importance n'avait pas été envisagée.

Il a été publié nombre de travaux d'analyse sur la séparation du césium par le chlorure d'antimoine pour l'isoler du rubidium, sur celle du rubidium par le chlorure stannique pour enlever le potassium ; il s'agit le plus souvent de procédés qu'il serait difficile d'appliquer tels quels industriellement ; il est bon d'en montrer la complexité.

Voici, entre bien d'autres, un exemple emprunté à Strecker et Orozco-Diaz ([3]). Amener les métaux à l'état de chlorures, ce qui est déjà une opération sérieuse à partir des aluns ou des sulfates. Dissoudre ceux-ci dans la quantité d'eau nécessaire ; ajouter un mélange de 2 parties d'alcool et 1 partie d'acide chlorhydrique concentré. La majeure partie de ClK précipite ; le séparer, le laver avec l'alcool absolu, le sécher à 110° et le peser. Au filtrat, ajouter une solution concentrée de chlorure d'étain dans l'alcool : précipiter Rb et Cs à l'état de chlorostannates en portant la solution presque à l'ébullition ([3 bis]). Dans le filtrat de ces précipités, on dose le reste du potassium à l'état de perchlorate.

Dissoudre le précipité de chlorostannate mixte dans l'acide tartrique ; séparer l'étain à l'état de sulfure. Evaporer le filtrat à sec et calciner au rouge pour détruire l'acide tartrique ; Rb et Cs sont dissous et leurs chlorures séparés par la méthode au chlorure d'anti-

---

([2]) P. S. Browning et S. R. Spencer, *Amer. J. of Science (Silliman)*, 1916, **42**, 279.

([3]) W. Strecker et Orozco-Diaz, *Z. f. anal. Chem.*, 1925, **67**, 321.

([3 bis]) Les auteurs considèrent comme certain que le chlorostannate est exempt de potassium ; c'est fort douteux.

moine ; pour cela, les chlorures sont dissous dans le moins possible d'eau avec poids égaux de ClNa ou Cl_3Fe (de préférence Cl_3Fe) qui empêchent la coprécipitation du rubidium, en le supplantant dans le complexe chloroantimonieux où il risque de s'introduire.

Par gramme de mélange ajouter 50 g. d'acide acétique ; chauffer presque à l'ébullition et précipiter par Cl_3Sb en solution saturée dans l'acide acétique. Maintenir 1 heure au bain-marie et abandonner ensuite 12 heures à froid. Le précipité est filtré sur un creuset de verre et lavé avec une solution à 5-10 o/o de Cl_3Sb dans l'acide acétique. On le dissout dans ClH étendu et on dose le césium comme perchlorate.

Le filtrat contient le rubidium ; on le dilue et en sépare Sb sous forme de sulfure ; on évapore le nouveau filtrat à sec et dose le rubidium à l'état de perchlorate.

Parmi les résultats obtenus, citons les suivants :

Mis	K : 0,2618 g.	Rb : 0,3309	Cs : 0,4091
Trouvé . . .	K : 0,2627	Rb : 0,3318	Cs : 0,4083

Il est évident qu'ils sont excellents, mais ils s'appliquent à des doses de métaux du même ordre de grandeur. Que deviendraient-ils s'ils étaient fort différents ?

Cette réflexion est si juste, que peu de temps après la publication de cette méthode, Moser et Ritschel (4) en trouvaient les résultats peu satisfaisants ; ils furent, dirent-ils, très loin de réussir aussi bien que Diaz et Strecker.

La preuve que ces questions de séparation du rubidium et du césium ne sont pas encore épuisées par les travaux antérieurs se trouvera dans un article tout récent de Dorothea Meier et W. D. Treadwell (5) qui se sont proposé de retrouver les chlorures de Rb ou de Cs, même dilués dans 5 000 fois leur poids de chlorure de sodium ou de potassium. L'essentiel de la séparation consiste à faire bouillir 1/2 heure à reflux le mélange de chlorure de sodium (5 g.) ou de chlorure de potassium (5 g.) contenant de 1 à 10-15 mg. de chlorure de rubidium ou de césium dans 30 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré ; à saturer le liquide surnageant refroidi de ClH gaz ; à essorer le résidu et évaporer à sec le liquide surnageant. Le résidu est soumis à une nouvelle ébullition avec 10 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré ; après refroidissement sous agitation, on ajoute le quintuple d'alcool absolu saturé avec ClH gaz. Le liquide séparé du sel déposé est évaporé et précipité par le chlorure de platine dans des conditions appropriées.

(4) L. Moser et E. Ritschel *Z. f. anal. Chem.*, 1927, **70**, 184 ; *Bull. Soc. chim.*, 1927 [4], **42**, 594.

(5) Dorothea Meier et W. D. Treadwell, *Helv. chim. Acta*, 1951, **34**, 805. Voir aussi *Ibid*,, p. 155, 1712.

L'expérience montre que si le chlorure de césium est retrouvé en présence de chlorure de sodium ou de chlorure de potassium, celui du rubidium ne l'est bien qu'en présence du chlorure de sodium ; en présence du chlorure de potassium il y a des pertes de chlorure de rubidium pouvant aller jusqu'à 30 o/o, par suite de la syncristallisation de ces deux chlorures, syncristallisation qui n'a pas lieu avec le chlorure de sodium.

Il suffira enfin de rappeler que si, lors de leur mémorable découverte du rubidium et du césium Kirchhoff et Bunsen [6], pourtant bien experts en la matière, arrivèrent à un chiffre exact pour le poids atomique du rubidium, soit 85,36, leurs résultats furent imparfaits pour le césium puisqu'ils trouvèrent 123,35 au lieu de 132,9 admis aujourd'hui. Ils ne purent vaincre du premier coup les syncristallisations, soit des carbonates, soit des chloroplatinates de césium et de rubidium, etc.

Je me bornerai à ces rappels dont les manipulations ne sauraient passer pour simples, quitte à revenir çà et là sur les travaux se rapportant directement à l'objet traité.

Mon but a été modeste. Ayant des aluns contenant les trois métaux alcalins, K, Rb, Cs, il s'agissait d'en extraire des sels de rubidium et de césium de qualité honorable pour les emplois courants, car beaucoup de travaux peuvent être poursuivis avec des matériaux qui ne contiennent que quelques millièmes de leurs satellites dont l'élimination est d'ailleurs possible. Même en se limitant à cet objectif, cela ne veut pas dire que les opérations, si elles sont simples, ne finissent pas par être coûteuses. Je dis ceci, parce qu'il m'est arrivé d'entendre dire que les sels de rubidium et de césium étaient bien chers.

Ce travail fournit l'occasion de quelques considérations sur les cristaux mixtes qui me paraîtraient utiles pour l'enseignement.

Je l'exposerai dans l'ordre suivant :

I. Solubilités des aluns. Densités des solutions. Utilisation. Analyses.
II. Aperçus sur la syncristallisation. Exemples de séparations.
III. Emploi du chlorure d'antimoine.
IV. Emploi du chlorure stannique.
V. Utilisation de l'acide oxalique pour le rubidium.
VI. Marche des opérations.
VII. *Addendum.* Composition théorique des cristaux en fonction du poids récolté et de la composition initiale.

---

[6] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1862 [3], **64**, 257.

I. — SOLUBILITÉS. DENSITÉS DES SOLUTIONS. LEUR UTILISATION.

Seidel (2e édition de *Solubilities*, Van Nostrand Co, New-York) donne les chiffres suivants, en aluns à 12 OH_2 dans 100 g. d'eau.

Température	Al NH_4	K	Rb	Cs
10°. .	9,5 g.	7,6 g.	1,8 g.	0,5 g.
15°. .	12,7	9,6	—	—
20°. .	15,1	11,4	2,6	0,65
25°. .	19,2	14,1	3,1	0,81
50°. .	44,1	36,4	8,5	2,11
60°. .	66,6	57,4	13,4	3,3
70°. .		110,5	23,5	5,3
80°. .		321,3	43,2	9,0
100°. .			—	42,5

Nous n'avons extrait que des valeurs dont il sera fait usage. Disons tout de suite que les grandeurs concernant l'alun d'ammonium sont inexactes. Des dosages faits par nous, il y a plus d'une dizaine d'années (avec Chéritat) nous avaient appris que cet alun est bien moins soluble que ne l'indique le tableau ci-dessus. Par agitation prolongée vers 18°-20°, nous avions trouvé 10 g. dans 100 cm^3 de solution de densité 1 044 (environ), soit 10,6 g. dans 100 g. d'eau. Cette valeur est en accord suffisant avec des déterminations dues à Hill, Kaplan et Nathan : 6,19 g. d'alun anhydre à 25° en 100 g. d'eau, ce qui correspond finalement à 12,50 g. d'alun hydraté pour 100 g. d'eau [7] et avec celles de Schlain, Prater et Ravitz qui donnent 10,2 g. à 20° [8] avec $d = 1\ 0464$. Ce même auteur donne pour l'alun de K, 10,3 g. à 20° avec $d = 1\ 0519$ alors que Redtenbacher (1) admettait 13,5 à 17°. On voit que les divergences ne sont pas rares, qu'une précision idéale ne paraît pas atteinte ici.

J'ai fait déterminer à l'aréomètre quelques densités des solutions des trois aluns. Pour l'alun de potassium on aurait les chiffres suivants se rapportant à des températures peu éloignées de la température ordinaire et à des solutions saturées à ces températures (les teneurs étant des moyennes de divers auteurs, pas toujours très concordantes). On a supprimé la virgule qui suit l'unité 1.

A 0°	Teneur o/o : 5,7	D = 1 030	A 15°	Teneur o/o : 10,0	D = 1 053
5	7,1	1 037	20	11,7	1 062
10	8,0	1 042	25	14,6	1 077

(7) *J. am. chem. Soc.*, 1928. **60** 550.
(8) *Ind. eng. Chem.*, 1947, **39**, 74. Pour 100 g. de solution : ce qui fait 10 g. 8 pour 100 d'eau.

Pour les aluns de Rb et de Cs moins solubles, on a trouvé les valeurs suivantes :

Al de Rb			Al de Cs	
Sat. à 0°,	Ten. o/o : 1,2	D = 1 006 à 25°	Sat. à 25°,	Ten. o/o : 0,8 g., D = 1 004
10	1,85	1 009		
17	2,27	1 011		
25	3,15	1 015		

Les densités étant rapportées à 25°, doivent être majorées de 0,001 environ pour 5° au-dessous de cette température.

Ces valeurs, je le répète, sont mesurées à l'aréomètre, sans prétention d'exactitude rigoureuse. Elles n'en sont pas moins utilisables. Si l'on a fait une cristallisation d'aluns avec retour à la température ordinaire entre 10° et 20°, et si l'eau-mère a une densité comprise entre 1 018 et 1 060, cette eau-mère contient sûrement de l'alun de potassium, de même que les cristaux qu'elle a déposés ; plus le chiffre est bas, plus il y a de rubidium (et de césium éventuellement) dans l'eau-mère et les cristaux.

Si l'eau-mère a une densité de 1 012 à 1 015, elle est presque uniquement chargée de rubidium. Si la densité est de 1 004 à 1 012, le dépôt contient certainement du césium, d'autant plus que la densité est plus faible, etc.

En outre, lorsque des cristallisations atteignent la pureté si on concentre l'eau-mère à une ou plusieurs reprises, la nouvelle eau-mère devra avoir une densité constante. Il serait loisible d'apporter de la rigueur dans ces déterminations en prenant des densités par la méthode du flacon.

Deux exemples feront voir l'application de ces données. Pour mieux suivre les explications, le lecteur fera bien de reproduire les tableaux A et B inscrits plus bas, pour les avoir sous les yeux. Dans ces tableaux, le nombre sous la flèche représente le poids des cristaux recueillis lors des cristallisations successives verticales ; un nombre à gauche de la flèche verticale indique le poids d'eau employé pour la dissolution des cristaux. Le nombre entre parenthèses indique les millièmes de la densité de l'eau-mère. Si la dissolution a été faite à chaud et les cristaux récoltés à une température plus élevée que la température ordinaire, celle-ci est indiquée à gauche du poids recueilli ; la cristallisation consécutive éventuelle, à la température ordinaire (arbitrairement notée 20°), est suivie sur une ligne horizontale ; il peut y avoir une nouvelle cristallisation à la suite d'une concentration des eaux-mères.

Soit le tableau A (expériences faites à des dilutions diverses à la température ordinaire). On est parti de 500 g. d'un alun assez riche en rubidium. On les a dissous dans 5 fois leur poids d'eau ; il s'est

déposé 360 g. de cristaux avec une eau-mère de densité 1 030, il y avait donc du potassium; en fait, en concentrant l'eau-mère à 300 g., il se dépose 100 g. de cristaux avec une eau-mère de densité 1 070 contenant presque uniquement de l'alun de potassium. Avec la densité d'eau-mère 1 030, la première cristallisation laisse supposer qu'il y a de l'alun de potassium dans les 360 g. En fait, dissous dans 7 parties d'eau, ils déposent 250 g. de cristaux avec une eau-mère de densité 1 019, ce qui indique une richesse déjà notable en alun de rubidium dans le dépôt, mais avec encore du potassium dans l'eau-mère ; on le prouve en concentrant à 700, puis à 300 g. ; la densité des nouvelles eaux-mères passe à 1 026, puis à 1 034. Voyant la densité des eaux-mères 250 (II), assez faible, on a alors fait les cristallisations dans 25 parties d'eau et à la cinquième, on a une eau-mère de densité 1 008, puis 1 010 (après concentration) ; la 6e donne une eau-mère de densité 1 004 (L'alun de Rb est soluble dans 40 p. d'eau environ vers 20°).

A. 500 g. Départ. Cristallisation à température ordinaire

2 500 ↓

I. 360 (30) → à 1/8. 100 (70)

2 520 ↓

II. 250 (19) → à 700 g. 50 (26) → à 300. 20 g. (34)

6 250 ↓

III. 80 (15) → à 3 000 g. 100 (15) → à 800. 50 g. (16)

2 000 ↓

IV. 28 (14)

700 ↓

V. 17 (8) → à 500 g. 2 (10)

↓

VI. 13 (4)

A *bis*. Eaux-mères de III et IV amenées à 400 g. 60. (16) ; à 140 g. 8. (18) ; à 60 g. 3. (27).

De cet ensemble on déduit, sans analyse, que les 13 g. finals sont très riches en alun de césium ; que les 2 g. de V, en contiennent avec de l'alun de rubidium. Quant aux 50 g. II, aux 20 g. II ce sont sûrement des mélanges d'aluns de rubidium et de potassium, assez riches en alun de potassium. Mis de côté, ils serviraient dans une opération future.

Les eaux-mères (16) III et (14) IV concentrées à 400 g. donnèrent 60 (16) ; puis par une concentration plus avancée ayant déposé un peu de sel, elles conduisirent à une solution finale de densité 1 027.

On prouvait ainsi qu'elles contenaient encore de l'alun de potassium.

Soit maintenant le tableau B. Il s'agissait encore d'un alun à faible teneur en alun de césium, nettement inférieure à 3 o/o. Si l'on consulte le tableau A, on constate qu'il a été utilisé plus de 14 litres d'eau. On peut réduire cette consommation à moins de la moitié. Dès la première cristallisation à 20° on a débarrassé le mélange de la plus grosse partie de son alun de potassium. On a ensuite fait des séparations à 50°, 55°, par dissolution dans 4 p. d'eau, puis refroidissement de l'eau-mère à 20°, prises de densité, etc. Etant données les explications du tableau A, il est inutile de détailler davantage la marche des opérations. On remarquera seulement que les récoltes 56 (III), 29 (IV) et (V), 12 (IV), 16 (III) et (VI) pourraient être réunies et considérées comme des aluns fort riches en rubidium et pauvres en potassium (avec sans doute un peu de césium).

B. 500 g. Départ.

3 500

I. 20°. 383 (18) → à 300 g. 85 (49)

1 332

II. 50°. 227 → 20°. 104 g. (16) → à 92 g. 40 g. (28)

908

III. 50°. 146 → 20°. 56 g. (14) → à 61 g. 16 g. (14)

584

IV. 50°. 101 → 20°. 29 g. (14) → à 50 g. 12 g. (15)

404

V. 55°. 58 → 20°. 29 g. (14) | IV. 101 → 9,6 o/o al. de Cs

232

VI. 55°. 35 → 20°. 16 g. (14) | VI. 35 → 27 o/o al. de Cs

A noter encore que le césium qui n'était devenu perceptible que dans le 2e dépôt, était nettement dosable dans le 4e et finalement rassemblé sans grande perte dans le 6e. Les 9,7 g. d'alun de Cs en IV sont encore presque présents dans la cristallisation VI. On verra plus loin que des récoltes de plus de 60 o/o, ce qui est ici le cas, ne doivent laisser que fort peu de l'alun le moins soluble dans les eaux-mères.

Ce qu'il faut retenir de cette première partie, c'est qu'en suivant les opérations, par des prises de densité des eaux-mères, ce qui peut être exécuté par un ouvrier informé, on a une idée déjà très nette des teneurs en les trois aluns présents. En outre, par des cristallisations à des températures nettement supérieures à la température ordinaire, on économise notablement la quantité d'eau à évaporer pour récupé-

rer ce qui reste dissous. Les proportions d'eau et la température se jugent d'après le tableau des solubilités. Ainsi, par exemple, si on dissout les 101 g. IV du tableau B dans 4 parties d'eau, il en cristallisera à 55° plus de la moitié puisqu'à cette température l'alun de rubidium dont il est en majeure partie constitué a une solubilité d'environ 10 o/o. De même, les 227 II laisseraient à 50° en solution $227 \times 4 \times 0{,}085 = 77$ g. ; on en a laissé 81 g., etc.

Méthodes d'analyses. — Théoriquement, un dosage de soufre dans les aluns supposés ramenés à un mélange rigoureusement binaire permettrait une évaluation de leurs proportions ; mais, même en supposant que leur état d'hydratation — $12\,OH_2$ — soit rigoureusement défini, cela exigerait une grande minutie. En effet, les teneurs en S o/o des aluns respectifs de Cs, Rb et K sont de :

11,28 pour Cs, 12,31 pour Rb, 13,51 pour K,

de sorte qu'une faible erreur sur la teneur en soufre entraîne une variation importante des proportions calculées par la méthode dite indirecte.

Avec les sulfates la marge est un peu meilleure :

S o/o pour Cs, 8,86 ; pour Rb, 12,01 ; pour K, 18,39 ;

on aurait cependant pour la différence d'un milligramme dans le poids de SO_4Ba venant d'un gramme de sulfates une répercussion d'erreur de 0,44 o/o pour un mélange SO_4Cs_2 et SO_4Rb_2 et une de 0,25 o/o pour un mélange de SO_4Rb_2 et SO_4K_2. On ne pourrait donc compter sur ces dosages lorsque la proportion de l'une des substances est de l'ordre d'un ou deux centièmes, à moins d'une éducation spéciale.

Néanmoins, j'ai fait faire quelques dosages sur des sulfates venant d'aluns. Pour cela, on dissout à chaud 5 g. d'alun en 60 cm³ d'eau, on ajoute un peu d'ammoniaque qui précipite l'alumine ; on centrifuge et évapore au bain-marie le liquide clair en filtrant si, au cours de l'évaporation, il se manifeste une trace d'alumine. On termine dans une capsule en platine en chauffant au rouge pour bien détruire toute trace de bisulfate. Avec un sulfate de rubidium ainsi préparé, on a trouvé S o/o : 12,04, 11,90, 12,02 au lieu de 12,01. Avec un sulfate de césium, S o/o, 8,91 et 8,89 au lieu de 8,86. Pour des mélanges de 10 o/o d'alun de Cs et 90 o/o d'alun de Rb, il fut trouvé des poids de soufre correspondant à 1 o/o et 0,5 o/o près à la teneur en alun de rubidium, mais cela fait une erreur de 10 o/o ou de 5 o/o du côté césium. On ne pourrait non plus prétendre à une exactitude rigoureuse en se reportant au poids de sulfate fourni par un poids donné d'alun, car l'alumine retient un peu de métal alcalin.

Les chlorures offrent une marge d'écarts entre leurs teneurs en

chlore sensiblement plus grande que pour les teneurs en soufre des sulfates. On a :

Cl o/o en ClCs, 21,07 ; en ClRb, 29,31 ; en ClK, 47,56.

Mais le passage des aluns aux chlorures exige la précipitation de l'alumine et de l'ion SO_4 par la baryte en excès, la séparation de cet excès par CO_2, puis l'ébullition pour décomposer le bicarbonate de baryum et après filtration la transformation du carbonate en chlorure. Là aussi il y a des adsorptions de l'alcali ; elles peuvent atteindre plusieurs centièmes.

Malgré cela, au début, nombre d'analyses furent faites sur des sulfates ou des chlorures obtenus suivant ces méthodes. Plus tard, pour suivre les étapes des séparations, je me suis contenté souvent d'analyses conduites comme il sera dit plus loin.

II. — APERÇUS SUR LA SYNCRISTALLISATION. EXEMPLES DE SÉPARATIONS.

Les aluns sont parmi les représentants les plus classiques de l'isomorphisme (9). Du fait de leur syncristallisation, leur séparation diffère de celle des corps non isomorphes, en ce sens que dans un mélange contenant deux d'entre eux, les cristaux séparés ne représenteront pas l'un d'eux à l'état pur, même si la quantité de solvant surnageante est plus que suffisante pour dissoudre le plus soluble pris séparément ; tandis que si nous prenons, par exemple, une solution de chlorate de potassium et de chlorure de potassium, telle qu'à chaud tout soit dissous, qu'à froid une portion de chlorate cristallise en présence d'assez d'eau pour dissoudre à froid le chlorure de potassium du système, nous séparerons du chlorate sans chlorure.

Pour faire saisir dès maintenant une des particularités de la cristallisation de nos aluns isomorphes, le mieux est de rapporter quelques expériences.

On dissout à chaud 90 g. d'alun de rubidium et 10 g. d'alun d'ammonium dans un litre d'eau. L'alun d'ammonium est choisi au lieu d'alun de potassium, parce que de petites teneurs en potassium dans l'alun mixte seraient délicates à déterminer rigoureusement (voir plus haut), tandis que l'on sait évaluer exactement de très petites quantités d'ammoniaque. Le mélange laisse cristalliser à la température ordinaire 87,5 g. de sel mixte, contenant 2,3 g. d'alun d'ammonium, soit 2,6 o/o.

(9) L'alun de Cs appartient à une forme dite β, tandis que ceux de NH_4, K, Rb sont de la forme α. Cela ne change pas les capacités d'isomorphisme.

Dans une autre expérience, on dissout dans un litre d'eau à chaud 5 g. d'alun de césium et 10 g. d'alun d'ammonium. A froid, il cristallise 4 g. d'alun mixte contenant 1,5 o/o d'alun d'ammonium (0,06 g.).

Si l'on considère qu'un litre d'eau dissout à froid environ 100 g. d'alun d'ammonium, 25 g. d'alun de rubidium ou 6,50 g. d'alun de césium, on voit que toutes ces solubilités des aluns pris séparément sont singulièrement perturbées dans les mélanges, puisqu'il y a 10 fois plus d'eau qu'il n'en faut pour dissoudre l'alun d'ammonium dans les deux expériences. Dans la seconde expérience, l'eau est en quantité plus que suffisante pour dissoudre les 5 g. d'alun de césium ; il en cristallise 4 g. et cependant l'alun d'ammonium est à 1/10 de la saturation. Il n'y a donc pas que la cristallisation mixte à mentionner, il y a aussi à constater une forte diminution de solubilité qui s'étend aux deux sels, ainsi qu'il résulte des chiffres qui viennent d'être cités. Nous reviendrons peut-être sur ces constatations banales pour un physico-chimiste, mais leur ordre de grandeur est ici si frappant que nous croyons devoir les signaler dès maintenant.

Comment les constituants d'un mélange amené à cristallisation se répartissent-ils? On ne traitera que le cas de deux constituants. Deux hypothèses peuvent être envisagées.

1° La première, assez naturelle, dérivée d'observations de Doerner et Hoskins ([10]), sur la séparation du radium et du baryum, consiste à supposer qu'à chaque instant, le cristal s'accroît de quantités respectives des deux constituants telles que la proportion de l'un à l'autre (le moins soluble par rapport au plus soluble) soit k fois plus grande qu'elle n'est dans la solution nourricière.

Soit un corps A (le plus soluble) et un corps B isomorphe ; dont nous prenons les proportions respectives initiales a et b ; à l'instant t, en appelant x le poids du corps A déja déposé et y celui du corps B, il y aura en solution $(a - x)$ de A et $(b - y)$ de B. Notre supposition revient a dire que dans le temps dt, il se déposera des quantités dx et dy de A et B, telles que l'on ait :

$$\frac{dy/dt}{dx/dt} = k\frac{b-y}{a-x} \quad \text{ou} \quad \frac{dy}{dx} = k\frac{b-y}{a-x}. \qquad [1]$$

Compte tenu qu'à l'origine x et y sont nuls, on aboutit aux relations :

$$[2] \qquad \frac{b}{b-y} = \left(\frac{a}{a-x}\right)^k \quad \text{ou} \quad k = \frac{\log b - \log (b-y)}{\log a - \log (a-x)}. \qquad [3]$$

([10]) Doerner et Hoskins, *J. am. chem. Soc.*, 1925, **47**, 662.

La dernière [3], sert à vérifier qu'il y a bien une constance (approchée) de k ; l'autre [2], sert à divers calculs sur lesquels on reviendra.

Une telle hypothèse implique la condition formelle que le cristal une fois formé ne subisse aucun échange ultérieur avec le milieu environnant ; sa surface seule subit des apports successifs. Il est évident que c'est une condition idéale, mais je crois qu'elle n'est pas loin d'être remplie lorsque l'on procède à des cristallisations sous agitation modérée avec un refroidissement pas trop lent, tel que le décroissement naturel de la température ; dans ces conditions les cristaux sont uniformément assez gros et l'on a pas à craindre que de très petits cristaux se redissolvent pour nourrir ensuite les plus volumineux.

2° La deuxième hypothèse consiste, au contraire, à supposer que la composition du cristal est uniforme, parce que, à chaque instant, il se met en équilibre avec la solution environnante, de telle sorte que son contenu total se maintient dans un rapport fixe k' avec celui de la solution. Si, à un moment, il reste $a - x$ de A et $b - y$ de B, on aura :

$$\frac{y}{x} = k' \frac{b-y}{a-x} \qquad [4]$$

Cette expression représente la loi de partage dite de Berthelot-Nernst et s'applique surtout aux systèmes liquides qui, de ce fait, sont rapidement homogènes dans leurs phases. Ces considérations ont été développées par divers auteurs ; en particulier, Goldschmidt dans son travail sur le fractionnement par cristallisation mixte à l'aide des radioéléments a rappelé les travaux antérieurs avec les courbes classiques ([11]). A propos de ces courbes, remarquons que leur but, en général, fut non de séparer les substances isomorphes, mais d'établir le rapport de la composition du cristal à celle de la solution ambiante. Et l'on prend toutes sortes de précautions. C'est ainsi que dans un travail sur l'établissement de ses diagrammes Fock ([12]) fait les recommandations suivantes :

On prépare d'abord une solution saturée à 25° de l'un des composants. On dissout alors, en chauffant, un peu de l'autre composant ; il se sépare après refroidissement à 25° une quantité suffisante de cristaux mixtes. Pendant la séparation on agite fréquemment pour avoir l'équilibre. Les cristaux mixtes obtenus — 5 à 6 g. — sont alors enlevés de la solution... Finement broyés, ils sont placés dans un ballon de 100 cm³ et agités longuement avec 30 cm³ d'eau, dans un

([11]) B. Goldschmidt, *Ann. de Chim.*, 1940 [11], 13, 88. Voir aussi Fréd. Wallerant. *Cristallographie*, Lib. Béranger (1909), 356-364, etc.

([12]) A. Fock, *Zeitsch. f. Krystallogr.*, 1897, 28, 337 ; W., Stortenbeker. *Z. phys. Chem.*, 1897, 22, 60, etc.

thermorégulateur. Après plusieurs heures... la concentration reste constante. On procède à l'analyse des cristaux, à la détermination des densités, à l'analyse de la solution, etc...

Les courbes du genre de celles de Fock s'appliquent à une petite fraction de dépôt par rapport à la masse ambiante, c'est-à-dire que x et y sont petits. Dans ce cas, les valeurs de k et k' seraient les mêmes et l'on ne saurait dire si le système évolue suivant l'équation [2] ou l'équation [4]. Mais si l'on fait une récolte importante, il devient évident que dans le cas de l'équation [2], la composition du cristal variera continuellement, les dernières couches formées étant moins riches en le corps le moins soluble que les premières; l'équation [4] comporte, au contraire, par définition, une composition constante pendant toute la durée du dépôt.

J'ai tenté la discrimination des deux hypothèses. A cet effet, ayant dissous dans un litre d'eau à chaud 10 g. d'alun de césium et 20 g. d'alun de rubidium, j'ai récolté après refroidissement pas trop rapide à la température ordinaire 15,1 g. de cristaux assez gros. On remarquera, une fois de plus, que tout l'alun de rubidium, soluble à 25 g. par litre, aurait dû rester dissous ainsi que 6,5 g. d'alun de césium, s'il n'y avait pas ces diminutions considérables de solubilité dont il a été question plus haut.

Les 15,1 g. de cristaux ont été agités rapidement dans 1 litre d'eau pour en dissoudre environ la moitié. Les cristaux restés non dissous et la partie dissoute ont été analysés séparément. On a trouvé :

	Au départ	Partie non dissoute	Partie dissoute
	—	—	—
Alun de Cs . .	33,3	63,9	58.4
Alun de Rb . .	66,7	36,1	41,6

Dans une autre expérience avec de l'alun de rubidium et de l'alun d'ammonium, on a constaté également que l'action rapide de l'eau sur le dépôt laisse une partie non dissoute plus riche en alun de rubidium que la partie externe dissoute, etc.

Il y a donc décroissement de la proportion d'alun le moins soluble en allant de la couche intérieure vers l'extérieure; c'est dans le sens de cristallisations réglées par l'équation exponentielle [2]. Nous en présentons quelques déductions, en rappelant (voir annexe) que si l'on part des proportions 1 de A et b de B l'équation [2] conduit à la détermination de X (quantité de A restée en solution), pour une récolte $m(1 + b)$; puis, que cette quantité X permet de déduire les valeurs suivantes :

$x = 1 - X$, quantité de A dans le cristal [5];
$Y = bX^k$, quantité de B restée en solution [6];
$y = b - bX^k = b(1 - X^k)$, quantité de B dans le cristal [7].

Valeurs de k. — Il ne faut pas s'attendre à leur constance parfaite puisque la supposition fondamentale, outre celle d'une indépendance des concentrations, est qu'il n'y a absolument aucun échange, une fois le cristal formé, entre lui et la solution environnante. Mais elles se trouvent assez circonscrites pour qu'on les utilise à des fins de raisonnement acceptables. Sans reproduire le nombre considérable de cristallisations auxquelles je me suis livré, voici quelques valeurs de k relatives à divers mélanges d'alun de rubidium et de césium ayant cristallisé à des températures variées. Tout a été ramené à 100 g. de mélange comme point de départ, avec un titre en alun de Cs indiqué dans la 1re colonne; la 2e et la 3e indiquent les poids récoltés et les titres également en alun de césium; la 4e les valeurs de k.

	Titre	Récolte	Titre	k
	—	—	—	—
A 70°. . .	0,125	30,7 g.	0,375	10,1
	0,400	48,0	0.75	10,3
	0,700	63,6	0.92	10,3
	0,800	68,4	0.95	9,0
A 50°. . .	0,119	30,7	0,37	12,5
	0,475	40,0	0,87	12,7
A 20°. . .	0,200	42,4	0,45	9,0
	333	43,5	0,70	11,3
	500	59,5	0.795	10,4
	666	73,3	0,878	10,8
	800	85,8	0,925	12,3
	800	80,2	0.943	11,2

On voit que le coefficient k est valable aussi bien à 70° qu'à 20°; il ne faut pas s'exagérer l'importance des chiffres; il faut bien peu de chose pour en modifier les conséquences; si dans l'expérience de la ligne 7, on suppose que la récolte soit de 43 g. au lieu de 42,4 g. et son titre, 0,46 au lieu de 0,45, k passe de 9 à 13.

On trouverait pour une séparation d'aluns de Rb et de K un coefficient k également de l'ordre de 10 au moins. Comme les analyses se rapportant à ces expériences furent faites par des dosages de soufre dans les sulfates, j'ai aussi fait des séparations de l'alun de Rb d'avec l'alun de NH_4; M. Alquier qui les exécuta en 1932-1933 a trouvé pour k environ 15. On peut donc raisonner avec le coefficient 10 pour en tirer quelques déductions.

On remarquera que ce coefficient est notablement plus élevé que le rapport des solubilités qui est d'environ 4 entre K et Rb, ainsi qu'entre Rb et Cs à la température ordinaire.

*
* *

Les cristallisations des sels isomorphes ne sont pas toujours telles que le corps le moins soluble prédomine dans les cristaux ; il peut se produire l'inverse. Il arrive aussi que le coefficient de séparation soit très variable au point de s'inverser, auquel cas, à un moment donné, la composition du solide et celle des sels dissous deviennent identiques et la séparation se trouve bloquée (11).

Il était intéressant de s'assurer que cette dernière éventualité ne se présentait pas pour les séparations de Cs-Rb-K. Etant donnés les travaux des devanciers qui sont d'accord pour dire qu'ils sont arrivés à des aluns purs, elle était peu probable. L'expérience rapportée plus loin pour la séparation de peu de rubidium d'avec le potassium montrera que les séparations peuvent être très poussées. Néanmoins, pour m'assurer que k ne s'inverse pas, j'ai fait procéder à des cristallisations de mélanges d'alun de rubidium et d'ammonium, afin de prouver la continuelle décroissance de l'alun d'ammonium, ce qu'il est permis d'affirmer grâce au dosage facile de l'ammoniaque (12).

Voici quelques étapes montrant la disparition progressive de l'alun d'ammonium, les titres en cet alun étant exprimés pour 100 avant et après l'opération.

43,8 → 13,6	32,2 → 11,5	17,8 → 3,2
1,87 → 0,27	0,64 → 0,11	0,254 → 0,045
0,107 → 0,018	0,0433 → 0,0068	

Dans le dernier cas, il y aurait moins de 1/10000 d'alun de NH_4. La purification va donc très loin, et il est permis de supposer qu'il en serait de même si l'on avait à séparer le rubidium du potassium.

Pour ne pas avoir de trop grandes quantités de solutions, en général, les expériences ci-dessus ont été faites dans 4 parties d'eau avec des récoltes entre 45° et 60° ; de ce fait, k est parfois moindre que 10 ; la dernière, toutefois, fut faite en 10 p. d'eau avec récolte de 73 o/o à 18° ; k s'y trouve encore égal à 10,9.

* * *

Voici enfin, parmi de multiples séparations, quelques exemples, toujours avec les aluns de rubidium et d'ammonium, se rapportant à 100 g. de mélange. Dans ces tableaux, la première colonne indique le titre initial en alun de rubidium, la seconde le poids récolté et la

(12) Quand les proportions d'alun d'ammonium approchent du millième, il est nécessaire de faire bouillir auparavant l'eau et la soude utilisées pour les priver de l'ammoniaque possible. C'est ensuite seulement qu'on ajoute l'alun. On dose NH_3 avec un acide N/200, en opérant sur plusieurs grammes d'alun pour les cristaux pauvres en ammoniaque.

troisième son nouveau titre. On a opéré à diverses dilutions pour varier le poids des récoltes et ainsi montrer combien elles influencent les résultats.

Titre initial	Récolte Poids	Titre	Titre initial	Récolte Poids	Titre
—	—	—	—	—	—
0,076	15,3 g.	0,266	0,50	20,5 g.	0,932
0,166	38,5	0,416	0,60	27,0	0,953
0,166	35,5	0,440	0,70	31,7	0,968
0,243	6,94	0,783	0,80	39,3	0,980
Id.	20	0,708	0,90	87,5	0,966
Id.	24,6	0,713	*Id.*	75,5	0,984
Id.	32	0,593	*Id.*	40,5	0,992
Id.	39,4	0,563	0,985	70	0,998

Au départ du titre de 0,243, celui de la récolte peut varier entre 0,783 et 0,563 suivant la quantité du dépôt; au départ de 0,90, on peut aller de 0,966 à 0,992.

Ces données doivent donc être toujours présentes à l'esprit pour diriger les opérations, les résultats ci-dessus étant transposables à la séparation de Cs et Rb, de Rb et de K.

* * *

Parmi les problèmes que l'on peut se poser, en voici un : ayant un mélange de deux aluns, A le plus soluble et B le moins soluble, est-il plus avantageux pour l'enrichissement de procéder à une seule cristallisation donnant une fraction donnée m que d'obtenir ce même poids par des cristallisations successives de poids m_1, m_2, ..., telles que $m_1 m_2 m_3 \ldots = m$?

A priori, cela ne fait pas de doute, puisque les cristallisations successives porteront sur des lots plus riches que le lot initial, mais il m'a paru bon d'en donner une idée chiffrée. (Les calculs sont effectués comme il est dit dans l'addendum).

Pour plus de simplicité, supposons que l'on parte de 1 g. de A et de 1 g. de B, avec un coefficient de séparation $k = 10$, et récoltons des fractions égales chaque fois à 0,7 de la fraction précédente. Les poids seront successivement 1,40 g. ; 0,98 ; 0,686 ; 0,4802, en se limitant à 4 opérations ; chacune d'elles sera comparée à celle qui comporterait une seule cristallisation aboutissant directement à ces poids (par exemple, III 0,343 comparé à III $0{,}7^3$) ; aux richesses $y/(x + y)$ calculées, on a joint celles des eaux-mères : $Y/(X + Y)$ (rappelons que x et y sont les quantités respectives de A et de B dans le cristal ; X et Y, dans la solution).

	Proportion récoltée	Cristal		Eau-mère	
		Poids	$y/(x+y)$	Contenu	$Y/(X+Y)$
I . .	0,7	1,40 g.	0,710	0,60 g.	0,01
II . .	0,49	0,98	0,838	1,02	0,17
	$0,7^2$	*Id.*	0,914	0,42	0,23
III . .	0,343	0,686	0,872	1,314	0,31
	$0,7^3$	*Id.*	0,984	0,294	0,75
IV . .	0,2401	0,4802	0,887	1,5198	0,62
	$0,7^4$	*Id.*	0,997	0,2058	0,952

On voit tout de suite que 3 cristallisations donneront déjà des cristaux presque purs, nettement plus riches (0,984 au lieu de 0,872) que s'il n'y en a qu'une donnant la même récolte ; que l'eau-mère est également plus riche. En plus, l'eau-mère de la première cristallisation contient à peine de B ; cela nous amènera à une autre considération.

Il faudrait un expérimentateur bien habile pour ne récolter chaque fois que juste 0,7 du poids mis en jeu, de sorte qu'il ne faut voir dans ces calculs qu'un guide théorique. En particulier, pour ne pas consommer des quantités déraisonnables d'eau qu'il faudrait ensuite évaporer, il y aura intérêt à faire des cristallisations à chaud, à 50°, à 70° et même au-dessus quand il s'agit d'aluns très enrichis en césium.

* * *

Un deuxième problème est celui-ci. Etant donné un mélange A et B, soit $1 + b$, en considérant toujours b comme le rapport B/A, quelle proportion m du mélange $1 + b$ faut-il récolter pour que la quantité Y de B dans l'eau-mère ne soit plus qu'une fraction b/n de la quantité b primitive. Sachant que $Y = bX^k$ [6], nous en tirons :

$$Y = bX^k = b/n, \text{ soit } X^k = 1/n \text{ ou } \log X = \frac{-\log n}{k}.$$

Avec $k = 10$, on trouve pour X et $x = 1 - X$ les valeurs suivantes :

n . . .	10	100	1 000	10 000	100 000
X . . .	0,794	0,631	0,501	0,398	0,316
x . . .	0,206	0,369	0,499	0,602	0,684

Comme nous voulons y (B dans le cristal) égal à 0,9 ; 0,99 ; 0,999... de b initial et que le poids de cristaux à récolter est de $x + y$, nous pouvons écrire :

$n = 10$	100	1 000	10 000
$x + y = 0,206 + 0,9b$	$0,369 + 0,99b$	$0,499 + 0,999b$	$0,602 + 0,9999b$,

puis, avec ces données, calculer la proportion $m = \frac{x+y}{1+b}$ qu'il faut recueillir pour qu'il ne reste que la fraction désirée de B. Par la même occasion, nous donnons le taux de B, soit $t = y/(x+y)$ dans le dépôt pour diverses teneurs en B.

	$b =$ 0,001	0,01	0,1	0,5	1	5	10	100
$n =$ 10	$m =$ 0,207	0,213	0,269	0,437	0,553	0,783	0,837	0,893
	$t =$ 0,0043	0,042	0,304	0,686	0,814	0,958	0,977	0,997
$n =$ 100	$m =$ 0,370	0,375	0,425	0,576	0,680	0,886	0,933	0,984
	$t =$ 0,0027	0,0262	0,212	0,515	0,728	0,930	0,964	0,997
$n =$ 1 000	$m =$ 0,500	0,504	0,540	0,666	0,749	0,916	0,954	0,994
	$t =$ 0,002	0,019	0,167	0,500	0,667	0,909	0,951	0,995
$n =$ 10 000	$m =$ 0,602	0,606	0,638	0,735	0,801	0,933	0,964	0,996
	$t =$ 0,0016	0,016	0,142	0,454	0,624	0,893	0,943	0,993

Ce tableau appelle quelques observations, intuitives sans doute pour un habitué de tels problèmes, mais qu'il est bon de chiffrer. Pour laisser très peu de B dans les eaux-mères il faut faire des récoltes d'autant plus fortes qu'on en veut laisser moins, mais au détriment du taux. Par exemple, en ayant un mélange de 1 de A avec 1 de B, soit un taux initial de 0,50, il faut récolter 0,749 du mélange, avec un taux t de 0,667, si on ne laisse que 0,001 de B ; les valeurs correspondantes sont $m = 0{,}801$ et $t = 0{,}624$ si on n'en veut laisser que 0,0001.

On voit que les enrichissements sont relativement réduits ; il devient alors évident qu'il y a intérêt à scinder la récolte, ce que l'on peut faire le plus simplement en restreignant la quantité de solvant et faisant cristalliser à une température plus élevée que la température ordinaire, séparant les cristaux et laissant ensuite l'eau-mère revenir à la température ordinaire. La connaissance des solubilités mentionnées antérieurement permet de prévoir à peu près les proportions nécessaires. Toutefois, en raison de leur diminution quand deux constituants sont présents, quelques essais de laboratoire seraient utiles pour fixer les conditions appropriées, en cas d'opérations en grand.

Pour ce qui est de l'avantage de scinder la récolte, un exemple le fera mieux saisir. Soit, par exemple, le mélange à parties égales, avec $b = 1$. Supposons qu'on le dissolve dans une quantité d'eau telle qu'à 70° il en cristallise 1,106 g. (2 × 0,553) ; d'après le tableau, cela correspond au cas où $n = 10$; le titre sera 0,814 ; par le refroidissement ultérieur, si le dépôt est de 0,496 g., soit 1,602 g. (2 × 0,801)

au total (avec les 1,106 g. déjà déposés), il ne restera en solution que 0,0001 de b (ligne $n = 10\,000$ et colonne $b = 1$) ; ces 0,496 g. contiennent le décigramme laissé en solution après le dépôt à 70° ; leur titre ne sera que de 0,20 et ils pourront être réservés pour une opération future. Si l'on avait récolté les 1,602 g. sans phase intermédiaire, leur titre eût été de 0,624. Il vaut certainement mieux avoir eu de prime abord les 1,106 g. au titre de 0,814. Tout ceci n'est que calcul théorique, mais peut être évoqué avec utilité ; les résultats seront même plus favorables, car k est plutôt supérieur à 10, aussi bien dans la séparation de Cs — Rb que dans celle de Rb — K.

A noter, sans plus d'explication, que jusqu'à $b = 0{,}5$, si l'on récolte 0,7 du poids du mélange, on ne laisse pour ainsi pas de B dans les eaux-mères.

***

Parmi les multiples expériences de séparation effectuées, en voici une qui utilise les considérations précédentes. Il s'agissait d'un mélange formé avec 6 o/o d'alun de Cs, 73 o/o d'alun de Rb, et 21 o/o d'alun de K, pesant au total 437 g. On a fait subir à ce mélange les opérations portées sur le tableau C (le consulter pour suivre les explications). Il y a eu 7 cristallisations successives : la première à 20°, les 5 suivantes à 50° et la dernière à 70°, suivie d'une à 50°. Le petit tableau suivant donne les poids et le rapport m des récoltes successives après dissolution dans 4 p. d'eau.

Départ.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VII *bis*
437 g.	336	218	150	95	68,6	45,3	32,2	(24)
$m =$	0,77	0,65	0,69	0,63	0,72	0,66	0,71	(0,53)

Le rapport m est toujours de l'ordre de 0,6 au moins ; il y a donc des chances pour que le césium du début se retrouve. En fait, en supposant les sels de départ purs, il y avait 26,2 d'alun de césium ; on en trouve $95 \times 0{,}27 + 7 \times 0{,}043 = 25{,}95$ g. aux cristallisations IV et $24 \times 0{,}825 + 8{,}2 \times 0{,}535 = 24{,}2$ g. aux cristallisations VII ; il faudrait ajouter les 0,48 g. des 16 g. de VI à 16°. A la précision des dosages (faits au chloroantimonite), on est en droit d'affirmer qu'il ne s'est pas beaucoup perdu de césium.

Les densités ayant été prises, on peut ajouter un complément aux considérations précédentes. La récolte I à 20° donne une eau-mère de densité 1 030, donc présence du potassium ; si on concentre à 480 g., la densité passe à 1 050 après avoir déposé 48 g. d'alun mixte de Rb et de K, dont l'eau-mère doit à peine contenir de rubidium. Les 48 g. contenaient sûrement du rubidium étant issus d'une solution de densité 1 030 ; on s'en est assuré par le chlorure stannique.

Tout le potassium n'est pas passé dans la première eau-mère. La

preuve se trouve dans la cristallisation II, puisque l'on obtient, après refroidissement et séparation de 75 g. de cristaux, puis concentration de 1 350 à 340 g., une eau-mère de densité 1 021.

C. 437 g. Départ. Cristallisations en 4 g. d'eau.

1 750 ↓

I. 20°. 336 (30) → à 480 g. 48 g. (50)

1 350 ↓

II. 50°. 218 → 20°. 75 g. (15) → à 340 g. 23 g. (21)

870 ↓

III. 50°. 150 → 20°. 46 g. (14) → à 220 g. 17 g. (14)

600 ↓

IV. 50°. 95 → 20°. 36 g. (14) → à 150 g. 10 g. (14) IV. 95 g. à 27 o/o Cs

380 ↓ 1 250 ↓ 7 g. (13,5) IV. 7 g. à 4,3 o/o Cs

V. 50°. 68,6 → 16°. 20 g. (13)

↓

VI. 50°. 45,3 → 16°. 16 g. (12) VI. 16 g. à 3 o/o Cs

↓

VII. 70°. 24 → 50°. 8,2 g. → 15°. 10 g. (14) VII. 24 g. à 82,5 o/o Cs
8,2 g. à 53 o/o Cs
10 g. à < 3 o/o.

Les cristaux I. 48, II. 23 pourraient être remis dans des opérations futures comme mélanges d'aluns de Rb et de K — avec mention de la densité de leur eau-mère.

Ensuite, en III, IV les récoltes III. 46 et 17, IV. 10, et leurs eaux-mères pourraient être considérées comme sources de rubidium, non sans un essai de cristallisation pour les dépouiller de césium ; la dissolution des IV. 36 g. dans 35 parties d'eau à 19° a montré la présence de cet élément ; comme à cette température il faut environ 40 p. d'eau pour le dissoudre, les 1 250 g. d'eau auraient pu en prendre 31 g. ; ils n'en ont conservé que 29 ; donc, à supposer les opérations rigoureuses, ce à quoi on s'est appliqué, le dépôt de 7 g. devait contenir du césium, ce qui a été confirmé.

*
* *

Comme application de la rétention du corps le moins soluble dans les cristallisations, j'ai demandé à M. Suau, mon collaborateur technique, d'éprouver la méthode sur un alun de potassium auquel on avait ajouté 1/500 d'alun de rubidium. Bien entendu, on a vérifié que l'alun de potassium ne contenait pas de rubidium, dosable après de

simples cristallisations. A cet effet, 500 g. de cet alun furent amenés à un poids de 8,5 g., par une série de cristallisations successives dans 4 fois leur poids d'eau à 20°-23°. Sur 5 g. de ces 8,5 g., le chlorure stannique ne permit pas de déceler de rubidium (voir plus loin le chapitre chlorostannate). Aux 3,5 g. restants on ajouta 0,035 g. d'alun de rubidium ; il n'y eut pas de précipité par Cl_4Sn ; mais en doublant la dose, il en eut un très net (sensibilité supérieure à 2 o/o d'alun de Rb dans l'alun de K).

Les cristallisations de 500 g. d'alun de K additionné de 1 g. d'alun de Rb, faites de même, donnèrent nettement lorsque l'on arriva à 16 g., dont on préleva 2 g., un précipité de chlorostannate. Les 14 g. restants amenés à 7 g. donnèrent 0,443 g. de chlorostannate, soit 0,063 g. par gramme. D'après notre échelle de dosage, cela correspondrait à une teneur 0,1 en alun de rubidium, soit 0,8 g. pour les 8 g. qu'auraient donné les 16 g. On retrouverait ainsi, après ces nombreuses manipulations, les 8/10 du rubidium dilué à 0,2 o/o dans de l'alun de potassium. Les eaux des 16 g. et des 7 g. contenaient certainement un peu de rubidium dont on aurait pu récupérer une partie. On notera que dans leur travail minutieux Dorothea Meier et Treadwell (5) avaient aussi eu des pertes de rubidium en présence de potassium.

Le travail ci-dessus de M. Suau est suffisant pour démontrer que l'on peut accorder une certaine confiance aux déductions théoriques qui l'ont motivé.

* * *

Un autre problème moins important est le suivant : lorsqu'on fait des cristallisations, il y a un moment où la dernière couche déposée possède la même composition que la solution initiale; il est évident qu'il n'y a aucun intérêt à aller au delà puisque le dépôt à suivre serait moins riche que la solution du début.

En somme on veut s'arrêter au moment où $dy/dx = b$. Nous pouvons poser successivement :

$$\frac{dy}{dx} = k\frac{b-y}{1-x} = \frac{kbX^k}{X} = b \quad \text{ou} \quad kX^{k-1} = 1 \quad X = \sqrt[k-1]{1/k} \quad X^k = \frac{X}{k}$$

Avec $k = 10$, $X = 0{,}7742$ et par suite :

$$x = 0{,}2258 \qquad y = b[1 - X^k] = b\left[1 - \frac{X}{10}\right] = b \times 0{,}9226.$$

Dès lors les proportions m à récolter et le taux t seront :

$$m = \frac{x+y}{1+b} = \frac{0{,}2258 + 0{,}9226b}{1+b} \qquad \text{et} \qquad t = \frac{0{,}9226b}{0{,}2258 + 0{,}9226b}.$$

Le tableau suivant donne quelques valeurs de m et de t pour b allant de 0,01 à 100.

b	m	t	b	m	t	b	m	t
0,01	0,232	0,039	1	0,574	0,803	20	0,889	0,988
0,1	0,289	0,290	5	0,806	0,953	50	0,909	0,995
0,5	0,458	0,671	10	0,859	0,976	100	0,915	0,997

On voit que plus b est bas, moins il est nécessaire de recueillir de cristaux. On peut, naturellement, se livrer à d'autres exercices algébriques.

III. — EMPLOI DU CHLORURE D'ANTIMOINE.

Il semble que ce soit Godeffroy qui ait, en 1874, signalé le premier la précipitation des sels de césium par le trichlorure d'antimoine (en présence d'acide chlorhydrique). Il ajoutait que les autres métaux alcalins ne précipitaient pas [14]. Cette observation est juste si ces métaux sont pris isolément ; elle ne l'est plus pour les sels de rubidium en présence de césium. On en trouve précisément un exemple dans un travail ultérieur de Muthmann, à propos de l'examen d'un chlorure de rubidium commercial qu'il soupçonnait contenir encore un peu de césium [15]. Ayant précipité ce sel par une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine, il obtint un précipité mixte qu'il considéra comme composé de $SbCl_4Rb$ et $SbCl_4Cs$. Peu de temps après, il reconnut que les formules devaient être rectifiées en $Sb_2Cl_9Rb_3$ et $Sb_2Cl_9Cs_3$ [16] ; cela ne change rien au fait que le précipité césique, dans le cas d'une proportion élevée de rubidium, n'est pas pur. La syncristallisation apporte ici ses perturbations.

On s'en est bien aperçu à l'usine de Vitry lors des premières préparations de sels de césium. On avait cru pouvoir isoler du premier coup le métal sous forme de chloroantimonite en précipitant des sels de césium bruts encore riches en rubidium. A l'analyse, il fut reconnu qu'il n'y avait guère que 25 à 40 o/o de chlorure de césium dans le chlorure alcalin récupéré de ce chloroantimonite (Rapports de M. Barthélemy en 1931, de M. Barre en 1932 ; analyses de M. Suau, de M. Arquet, de M. Martin, etc...).

La conclusion est donc que l'on gaspillerait inutilement le réactif antimonieux en voulant séparer le césium d'un sel insuffisamment

---

[14] R. Godeffroy, *Ber. d. chem. Ges.*, 1874, 7, 375

[15] W. Muthmann, *Ber. d. chem. Ges.*, 1893, 26, 1019

[16] W. Muthmann, *Ber. d. chem. Ges.*, 1893, 26, 1425, voir aussi Remsen et Saunders, *Am. Chem. J.*, 1892 14, 152.

riche en ce métal. Comme il est relativement facile par la cristallisation des aluns d'arriver à des teneurs en alun de césium supérieures à 90 o/o, il vaut mieux ne traiter par le chlorure d'antimoine que des aluns arrivés à ces taux; il n'est alors retenu que de faibles proportions de rubidium qu'on en peut éliminer (voir plus loin).

J'ai utilisé le chlorure antimonieux, non seulement pour extraire le césium, mais pour le doser dans ses mélanges avec le rubidium quand il est sous la forme d'aluns, laquelle se présente ordinairement la première dans l'extraction. Il serait difficile de poser des principes théoriques, étant donné que l'on se trouve en présence de systèmes contenant les ions SO_4, Al, Rb, Cs, Sb, Cl, H, et leurs combinaisons non dissociées, mais il est possible de se servir de règles empiriques parfaitement valables, si l'on respecte les données expérimentales utilisées pour les établir.

Je me suis servi d'un réactif ainsi préparé : 187,4 g. de Cl_3Sb (anhydre) sont dissous dans 250 cm³ de ClH($d = 1,19$); la solution est ensuite portée à 1 litre par addition d'eau distillée; cela correspond à 100 g. de Sb par litre.

Théoriquement, 1 g. d'alun $(SO_4)_2AlCs + 12\ OH_2$ exige 0,143 g. de Sb pour former 0,5642 g. de $Sb_2Cl_9Cs_3$, soit 1,43 cm³ du réactif précédent. Dans les expériences de dosage, on a empiriquement utilisé 2 cm³ pour établir une gamme avec des mélanges d'aluns de Cs et de Rb s'échelonnant de dixièmes en dixièmes en poids : 1 d'alun de Cs; 0,9 d'alun de Cs et 0,1 d'alun de Rb; 0,8 d'alun de Cs et 0,2 d'alun de Rb, etc. ; ... 1 d'alun de Rb.

On prend 10 g. d'alun de Cs, ou des mélanges en question, pesés exactement ; on les dissout à chaud dans un cristallisoir à bec par un mélange de 20 cm³ de ClH concentré ($d = 1,19$) et de 20 cm³ d'eau ; on fait tomber goutte à goutte dans la solution, mais vite, 20 cm³ de réactif antimonieux, on couvre le cristallisoir d'un verre de montre; on laisse refroidir et récolte les cristaux après une journée de repos. Pour cela on les fait passer dans un creuset de Gooch grâce à des rinçages avec le liquide filtré, en essorant bien. Quand tous les cristaux sont rassemblés, on aspire longtemps l'eau-mère imprégnante. On lave avec 3 fois 5 cm³ d'une solution saturée (à froid) de chloroantimonite de césium dans de l'acide chlorhydrique au demi; une telle solution contient pour 100 cm³ 1,17 g. de chloroantimonite ([17]). On lave ensuite avec 2 fois 5 cm³ d'alcool à 96°, puis une fois avec 5 cm³ d'éther. Le chloroantimonite est exempt de sulfate, si l'on a soin de laisser les liquides des lavages l'imprégner

([17]) Assez récemment, P. Bender (*J. Am. chem. Soc.*, 1945, 67, 1771) a indiqué 1,25 g. à 25° dans de l'acide chlorhydrique 4,9 N. à peu près l'acide au demi. Il a donné aussi les solubilités avec des acides à diverses teneurs.

avant d'aspirer. Un mélange à 3 o/o d'alun de Cs ne précipite pas dans ces conditions ; l'alun de Rb non plus, cela va de soi.

Si l'on opère avec des acides plus concentrés, dans l'espoir de précipiter tout le césium, on risque d'importantes surcharges de sel de rubidium (avec les mélanges qui en contiennent beaucoup). Si l'on emploie moins de 2 cm³ de réactif par gramme d'alun, le précipité est moins fort. Voici, à cet égard, deux essais, l'un sur 10 g. d'alun de césium pur, l'autre sur un mélange à 90 o/o d'alun de césium, dans lesquels on a employé, en premier lieu 15 cm³ de réactif et en second lieu, 20 cm³.

	Avec 15 cm³	Avec 20 cm³	Différence
Alun pur . . .	5,230 g.	5,390 g.	0,160 g.
Alun à 90 o/o . .	4,721 g.	4,866 g.	0,145 g.

Pour les dosages, il faut donc observer les conditions prescrites ; les résultats sont réellement suffisants pour suivre une purification ou analyser un mélange. Ils sont rassemblés dans le tableau suivant où $Sb_2Cl_6M_3$ trouvé (ligne 3) est exprimé en milligrammes (arrondis) par gramme de mélange de x d'alun de Cs et y d'alun de Rb (lignes 1 et 2). On y a ajouté ce que donnerait une relation empirique :

$$p = 589x - 50x^2 \text{ (ligne 4).}$$

Il conviendrait d'ailleurs de se servir des chiffres de cette ligne 4, car ils corrigent vraisemblablement des écarts expérimentaux.

1. Alun de Cs.	$x =$ 1 g.	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
2. Alun de Rb . . .	$y =$ 0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
3. $Sb_2Cl_6M_3$ trouvé . .	539	488	438	384	334	281	228	172	116	57	0
4. $Sb_2Cl_6M_3$, p calculé. .	539	490	439	388	335	282	228	172	116	58	0
5. 564 $x - p$ calculé. .	25	18	12	7	3	0	−2	−3	−2	−2	0

Lors donc qu'on aura effectué un dosage selon le procédé indiqué, une interpolation permettra de déduire la teneur en alun de césium. L'expérience montre un excellent accord avec cette échelle.

Le tableau ci-dessus permet quelques réflexions. Entre autres, avec le produit pur ou riche, il reste du césium dissous puisque 1 g. d'alun correspond théoriquement à 0,5642 g. de chloroantimonite ; il resterait dissous environ 0,025 g. de ce sel, soit un peu plus de 4 o/o ; cette différence s'atténue progressivement comme on le voit dans la ligne 5 qui représente la valeur théorique du chloroantimonite cor-

respondant à x d'alun de césium diminuée des chiffres de la ligne 4.

Il est évident que lorsque, par exemple, dans le mélange 0,5 Cs + 0,5 Rb, nous récoltons le poids théorique 0,282, il ne peut s'agir du chloroantimonite de Cs pur ; cela reviendrait à affirmer que le Cs précipite intégralement, qu'il n'en reste pas trace dans la solution, ce qui serait illogique. Si ce poids est atteint, c'est parce que du chloroantimonite de Rb vient surcharger celui de Cs et compense la perte imputable à la solubilité. Surcharge plus évidente encore après $x = 0{,}5$, puisque le produit récolté surpasserait un peu la valeur théorique $0{,}564x$.

A remarquer que la relation $p = 589x - 50x^2$ peut s'écrire, avec $x + y = 1$:

$$p = 589x - 50x^2 = 539 - 489y - 50y^2$$

c'est-à-dire que sur le poids 539 que donne 1 g. d'alun de Cs pur, chaque fraction y que l'on substitue à x ne provoque pas une diminution de $539y$, mais seulement de $489y$ et même encore moins, puisqu'il s'en retranche encore $50y^2$. Il y a donc surcharge. L'expression $589x - 50x^2$ peut aussi s'écrire :

$$p = 539x + 50xy.$$

Ce qui signifie qu'au lieu de récolter un poids de 539 mg. de chloroantimonite par gramme d'alun de Cs, il s'y ajoute une surcharge proportionnelle au produit de chacun des aluns précédents. Cette forme de p conduit à dire que l'on ne saurait attribuer la surcharge à l'un des aluns plutôt qu'à l'autre.

Purification du chloroantimonite de Cs. — Puisque ce complexe peut contenir un peu de rubidium, il faut le faire recristalliser. On ne peut le dissoudre dans l'eau pure, car il s'y décompose (voir plus loin) ; il faut opérer en présence d'acide chlorhydrique qui jugule l'hydrolyse. Après divers essais, j'ai adopté les proportions suivantes qui donnent toute satisfaction :

10 g. de chloroantimonite, 20 cm³ de ClH pur ($d = 1{,}19$).
80 cm³ d'eau distillée (dans le verre).

On porte à l'ébullition et laisse refroidir à la température ordinaire : on récolte 8,4 g. à 8,6 g. de chloroantimonite bien cristallisé, qu'on essore bien et lave une fois avec la solution saturée de chloroantimonite chlorhydrique dont il a été question plus haut. Le manque de 1,4 g. à 1,6 g. correspond bien à la solubilité indiquée par Bender [17] : 1,7 g. pour 100 g. de ClH 2N à 25°.

Une deuxième cristallisation dans les mêmes conditions donne un produit que l'on peut considérer comme pur. Tout récemment

Georges Thomas ([18]), avec lequel j'avais conféré à ce sujet, a rapporté que même en partant d'un chloroantimonite à 3-4 o/o de rubidium, on arrivait en deux cristallisations à un chlorure contenant moins de 0,05 o/o de rubidium.

Il va sans dire que les eaux-mères de deuxième cristallisation du chloroantimonite peuvent servir pour une première recristallisation en ne prenant alors que 8,5 g. de matière première; ou bien pour précipiter l'alun, compte tenu de l'acide chlorhydrique qu'elles apportent (soit 20 cm³ o/o).

Par exemple, on prendra : alun 10 g. ; eau-mère de cristallisation de $Sb_2Cl_9Cs_3$ 25 cm³ (soit 5 cm³ ClH et 20 cm³ d'eau) ; acide chlorhydrique 15 cm³. Réactif 20 cm³.

La récolte sera renforcée, en ce sens qu'au lieu d'eau pure, on apporte une solution saturée de chloroantimonite. Pour cette précipitation, on pourra même se servir de l'eau-mère de première purification du chloroantimonite.

Il reste, malgré tout, un excédent d'eau-mère des purifications; elles contiennent du césium. En les concentrant, on recueille du chloroantimonite moins pur susceptible d'une purification ultérieure. Si l'on concentre dans un vase distillatoire, on récolte de l'acide chlorhydrique qui peut naturellement, après appréciation de son titre, entrer dans les opérations précédentes, au lieu d'acide concentré.

*
* *

Extraction du chlorure de césium.

La décomposition du chloroantimonite par l'ammoniaque en léger excès à l'ébullition (100 g. de $Sb_2Cl_9Cs_3$, 300 g. d'eau, ammoniaque env. 10 N, 60 cm³), donne de l'oxyde d'antimoine qui se sépare bien. Le liquide essoré, avec un léger lavage du précipité, contient notablement de chlorure d'ammonium à côté du chlorure de césium (2 mol. du premier pour 1 du second).

On le fait bouillir pour enlever la majeure partie de l'excès d'ammoniaque, ajoute un peu de sulfure d'ammonium destiné à enlever le fer, s'il y en a ; on filtre à nouveau ; en acidifiant légèrement, on précipite le peu d'antimoine qui n'a pas été précipité par l'ammoniaque. Après filtration, on évapore à sec et calcine le mélange de chlorure d'ammonium et de chlorure de césium dans un creuset de porcelaine par un moyen approprié en ne chauffant pas trop pour ne pas volatiliser le chlorure de césium. Il faut surtout ne pas se servir

([18]) G. Thomas, *Ann. de Chim.* (12e série), 1951, **6**, 367.

de récipient métallique, le platine lui-même étant attaqué par les vapeurs de chlorure d'ammonium, ainsi que je l'ai indiqué dans un mémoire spécial en 1939 ([19]).

Au lieu de décomposer le chloroantimonite par l'ammoniaque, on peut enlever la majeure partie de son antimoine par hydrolyse. A cet effet, on fait bouillir 100 g. de ce sel (purifié) dans 1 000 g. d'eau pendant 10 minutes. On décante le plus possible le liquide surnageant et fait bouillir à nouveau le précipité avec 200 g. d'eau. On essore bien en lavant avec une centaine de grammes d'eau.

Le précipité pesait 32,5 g. et d'après un titrage à l'iode en milieu tartrique bicarbonaté contenait 77,8 o/o de Sb, soit 24,9 g., presque la totalité de l'antimoine des 100 g. (calc. 25,3 g. pour $Sb_2Cl_9Cs_3$). Le liquide filtré contient donc assez peu d'antimoine pour qu'on le précipite facilement par un courant d'hydrogène sulfuré : la dilution de l'acide chlorhydrique libéré par hydrolyse est de l'ordre de 2 o/o, auquel taux, d'après Lang ([20]), il ne subsiste que des traces d'antimoine dissous. Le liquide séparé du sulfure, concentré, conduit au chlorure de césium. Un chlorure ainsi préparé avec un chloroantimonite recristallisé 3 fois contenait 21,07 o/o de chlore, chiffres théoriques. On pourrait récolter l'acide chlorhydrique en opérant dans un vase distillatoire.

La présence de chlorure de césium ne modifie guère la marche de l'hydrolyse ; d'après Le Chatelier l'acide chlorhydrique à 2 o/o dissout environ 0,18 g. de Cl_3Sb à 15° par litre ([21]).

Ces décompositions étaient faciles à déduire des propriétés déjà connues des sels doubles d'antimoine.

Sur ma demande, Georges Thomas a bien voulu essayer de décomposer le chloroantimonite par la chaleur dans le vide ; il a rapporté ses expériences dans un travail tout récent ([18]). La décomposition a lieu à 450° ; elle conduit à du chlorure d'antimoine qui se volatilise dans les parties froides et à un résidu de chlorure de césium qui ne retient que de très faibles doses de chlorure d'antimoine. Dans ce cas, on éviterait les manipulations de solutions assez volumineuses.

De mes propres notes, j'ai extrait des dosages de chlore dans des chlorures de césium provenant d'une part de chloroantimonites recristallisés une fois venant d'aluns riches et, d'autre part, venant d'aluns à 0,5-0,05 d'alun de césium ; dans les deux fois, on avait trouvé 21,12 o/o de chlore, alors que la théorie exige 21,07 pour ClCs et 29,31 pour ClRb ; cela correspondrait à 0,6 o/o de sel de rubidium ; on peut dire que le sel est proche de la pureté, sinon pur, les analyses

([19]) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 (3e série), **6**, 1270-1471.
([20]) J. Lang, *Ber. d. chem. Ges.*, 1885, **18**, 2714.
([21]) H. Le Chatelier, *C. R. Ac. Sc.*, 1885, **100**, 737.

pondérales aux limites indiquées demandant des précautions toutes spéciales pour qu'on puisse en prendre les chiffres comme rigoureusement vrais. Il est certain qu'un tel chlorure pourrait être utilisé en bien des réactions. Si on part d'aluns de césium à plus de 90 o/o, ce qui est facile, il va de soi que la pureté peut être plus grande et qu'on pourra la considérer comme atteinte, si l'on a procédé à deux ou trois cristallisations du chloroantimonite. Un taux supérieur à 90 o/o est à conseiller puisque la récolte donne déjà un chloroantimonite presque pur et qu'on n'a plus à s'inquiéter de la récupération du peu de sel de rubidium laissé en route.

L'oxyde et l'oxychlorure résultant des opérations peuvent naturellement servir à la préparation du réactif après dosage.

IV. — EMPLOI DU CHLORURE STANNIQUE.

Le chlorure d'antimoine a été présenté dans la partie précédente comme réactif du césium. En réalité, avant le travail de Godeffroy paru en 1874, ce fut le chlorure stannique qui fut employé. En 1870, à l'instigation de Gibbs, Sharples proposa ce réactif [22] pour extraire également le césium. Ce n'est que dans des conditions bien déterminées que l'on doit l'utiliser dans ce but. En effet, et Sharples le fit observer dans son mémoire, le chlorure stannique ne saurait tel quel servir pour des séparations quantitatives puisque les chlorostannates de K, Rb et Cs ont des solubilités élevées ; par exemple, nous avons trouvé pour des solutions saturées à la température ordinaire que 100 cm³ contenaient (environ) :

$SnCl_4K_2$, 64 g. ; ... Rb_2, 10 g. ; ... Cs_2, 4,4 g.

Mais Sharples avait ajouté : par addition d'un volume d'acide chlorhydrique, le sel de Cs précipite sur le champ. Et aussi, que les sels doubles des autres métaux alcalins paraissaient parfaitement solubles dans l'acide chlorhydrique, celui du rubidium, toutefois moins ; cependant, il n'était pas assez insoluble pour contrarier la séparation complète des sels de césium.

Après le travail de Sharples, il en existe un autre de Stolba [23] publié l'année suivante dans lequel cet auteur conclut que le chlorure stannique n'est pas seulement excellent pour la préparation des combinaisons du césium, mais que c'est un réactif remarquable pour

---

[22] S. P. Sharples, *Am. Journal of Sciences and Arts* (Silliman) ; 1869 [2], 47, p. 178.

[23] Stolba, *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1870, 198, 225 (D'après *Abhand. der k. böhmischen Ges. der Wissenschaften*, 6e série, Vol. 4).

le reconnaître à côté du rubidium et du potassium. A l'époque de la rédaction du *Traité de chimie minérale* de Moissan (1904), Chabrié écrivait encore que le chlorure stannique ne précipitait pas le chlorure de rubidium (t. III, p. 3).

Ayant soumis les aluns des métaux alcalins du lépidolite à des cristallisations multiples (en nombre et en concentrations non précisés), Stolba obtint un mélange d'aluns de rubidium et de césium. A noter, au passage, qu'il signale que la détermination de la densité des eaux-mères constitue un bon moyen de suivre le progrès des purifications. Il n'y a pas de données numériques, ni d'exemples, ce qui laisse toute leur valeur aux expériences exposées plus haut, mais montre combien il est difficile de ne pas avoir de devanciers.

Quoi qu'il en soit, Stolba précipite ses aluns en solution fortement chlorhydrique (concentration non indiquée), reprend le chlorostannate par de l'eau chlorhydrique à l'ébullition et le reprécipite par de l'acide chlorhydrique concentré pour l'obtenir pur (quantités non spécifiées). Il s'agit toujours de l'obtention du césium.

Autre observation encore dans son mémoire. Recommandant pour décomposer le chlorostannate de césium par la chaleur de le mélanger avec du chlorure d'ammonium pour volatiliser le chlorure stannique sous forme de chlorostannate d'ammonium, Stolba note que l'opération doit être faite dans un creuset de porcelaine couvert à température convenable et que le platine doit être évité, car il est fortement attaqué et le résidu fort impur. C'est une remarque du même ordre qui m'a conduit au travail dont il a été question plus haut, mais que j'ai développé avec données numériques nombreuses et explications du phénomène ([19]). Encore une fois, que d'observations à retrouver, si on lit les vieux mémoires !

Quant aux solubilités si amoindries en présence d'acide chlorhydrique, voici quelques données :

La solution aqueuse saturée de $SnCl_4Cs_2$ additionnée d'un dixième de son volume d'acide chlorhydrique reste claire, mais elle se trouble avec son volume d'acide à 1/2, ou avec la moitié de son volume d'acide pur. Celle de $SnCl_6Rb_2$ sensiblement de même.

Celle $SnCl_6K_2$ saturée, beaucoup plus concentrée, est plus sensible ; un dixième de son volume de ClH la trouble.

Voici une autre expérience qui montre un effet de diminution de solubilité (par syncristallisation) : une solution aqueuse de chlorostannate de K qui ne précipite pas par 3 fois son volume d'acide chlorhydrique au tiers, précipite par la solution de chlorostannate de Rb dans l'acide chlorhydrique au tiers, malgré que la solution de chlorostannate de Rb soit bien appauvrie par la présence d'acide chlorhydrique.

Si l'on force les doses d'acide chlorhydrique et de réactif, on arrive

à des solubilités relativement faibles. Aussi une solution de Cl_4Sn à 50 o/o dans l'acide chlorhydrique dissout moins de 0,08 g. o/o de $SnCl_4Cs_2$ et moins de 1 g. de $SnCl_4Rb_2$. Les variations sont telles que les moyens de dosage relatés plus loin doivent être respectés très fidèlement quant aux proportions d'acide chlorhydrique.

*
* *

Aujourd'hui, c'est le chloroantimonite qui sert pour séparer le césium ; on a d'abord amené les aluns au titre en césium de 95 à 100 o/o par des cristallisations appropriées ; et c'est sur cette fraction qu'on fait le chloroantimonite. La portion suivante contient l'alun de rubidium qu'on peut amener à des titres du même ordre. Ici, il faut tenir compte que l'alun de rubidium est susceptible d'être à la fois souillé de césium et de potassium. Lors des séparations suivies on peut supposer que les fractions d'alun de rubidium séparées en tête de cristallisations sont souillées un peu par du césium, alors que celles qui sont séparées en dernier peuvent l'être par du potassium. On les soumettra à des traitements différents. Voir plus loin.

Ces circonstances font que tout en étant bien plus abondant que le césium dans les lépidolites, le rubidium nécessite davantage d'opérations pour être obtenu pur et finalement devient coûteux. Voir plus haut le travail de Browning et Spencer qui parle de 22 cristallisations (2).

Quoi qu'il en soit, pour reconnaître et doser le rubidium à côté du potassium, j'ai adopté un procédé empirique dont les conditions doivent être fidèlement observées.

On prépare un réactif contenant 0,1 g. d'étain par centimètre cube avec :

Chlorure stannique anhydre	220 g.
ClH concentré $d = 1,19$	250 cm³
Eau distillée Q. S. pour	1 litre

Théoriquement 1 g. de $(SO_4)_2AlRb + 12\,OH_2$ exige 0,114 g. d'étain soit 1,14 cm³ de la solution précédente ; à ce gramme correspondent 482 mg. de $SnCl_6Rb_2$. On emploiera 1,2 cm³, l'expérience montrant qu'un plus grand excès n'augmente que très peu le dépôt.

Comme pour l'alun de Cs, on a fait une série de précipitations avec les mélanges exactement pesés d'alun de rubidium et d'alun de potassium variant de dixième en dixième, en opérant de la façon suivante :

On dissout à chaud dans un cristallisoir, en agitant, 10 g. du mélange en petits cristaux, avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique et 10 cm³ d'eau, ce qui a lieu avant l'ébullition ; on fait tomber dans la solution 12 cm³ de réactif stannique ; on laisse refroidir après avoir

couvert d'un verre de montre. Après 12 à 24 heures on récolte le chlorostannate sur un creuset de Gooch taré. On lave avec 3 fois 5 cm³ d'une solution de chlorostannate de rubidium obtenue en agitant ce sel avec de l'acide chlorhydrique au tiers ; une telle solution contient 0,61 g. de sel dissous pour 100 cm³ et est censée n'en plus dissoudre. On poursuit les lavages avec 2 fois 5 cm³ d'alcool à 90°, puis avec 5 cm³ d'éther. Si on a bien observé les précautions prescrites pour le chloroantimonite, le précipité est exempt d'acide sulfurique. On peut naturellement opérer avec des doses différentes de 10 g. La sensibilité est un peu plus grande que pour le chloroantimonite de Cs, un mélange à 1 o/o donnant un peu de chlorostannate. L'alun de potassium ne donne rien à 20°, mais si l'on refroidit vers 4°-5° il se dépose des cristaux octaédriques qui, d'ailleurs, sont de l'alun de potassium et non du chlorostannate.

Le tableau suivant rassemble les résultats en milligrammes de précipité par gramme d'alun.

1. Alun de Rb .	$x=$ 1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
2. Alun de K .	$y=$ 0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
3. $SnCl_6M_2$ . .	477	433	392	353	306	263	219	173	125	75	0
4. $SnCl_6M_2$ (calculé) . . .	477	435	392	349	306	262	218	173	128	83	

La quantité théorique de $SnCl_6Rb_2$ par gramme d'alun de Rb étant de 482,3 mg., pour 0,9, 0,8, 0,7 ... 0,4 on devrait avoir des précipités pesant au maximum 434, 386, 338 ... 193 mg. ; les 3 derniers pèsent déjà plus ; il est évident qu'il y a surcharge et que les précipités ne peuvent être purs, d'autant plus qu'il reste certainement un peu de rubidium en solution.

Il est à remarquer qu'entre $x = 1$ et $x = 0.2$, les poids récoltés obéissent assez bien à la relation :

$$\text{poids récolté} = 477 - 420y - 20y^2$$

qui n'est pas sans ressembler à celle donnée plus haut pour le chloroantimonite de césium. Utilisée à la ligne 4 du tableau ci-dessus, cette relation peut être présentée sous deux autres formes :

$$p = 460x - 20x^2 + 37 \quad \text{ou} \quad p = 440x + 20xy + 37.$$

On peut encore faire l'observation suivante. Puisque $x + y = 1$, l'expression $p = 477 - 420y - 20y^2$ équivaut à :

$$p = 477(x + y) - 420y - 20y^2 \quad \text{ou} \quad 477x + y(57 - 20y).$$

Comme y est inférieur à 1, 57 — $20y$ est largement positif; on peut donc dire qu'il y aura toujours surcharge. Dès $y = 0{,}2$ on a déjà $p = 392$; alors que 0,8 d'alun de rubidium ne peuvent former plus de 386 mg. de chlorostannate; etc...

*
* *

Quelques expériences furent entreprises pour voir ce qu'il adviendrait avec un mélange d'alun de rubidium et d'ammonium, auquel cas un simple dosage d'azote permet d'avoir une opinion formelle sur la nature du chlorostannate.

La surcharge est *beaucoup plus grande* qu'avec l'alun de potassium. Ainsi un mélange à poids égaux a donné par gramme 335 mg. de chlorostannate mixte au lieu de 241 qui auraient correspondu à 1/2 de 482. Soit 39 o/o de trop, ou encore 28 o/o du poids du précipité; effectivement un dosage d'azote a indiqué la présence de 27 o/o de chlorostannate d'ammoniaque, etc. Ceci est bien en corrélation avec le fait que le chlorostannate d'ammonium est moins soluble que celui de potassium.

V. — UTILISATION DE L'ACIDE OXALIQUE POUR LE RUBIDIUM.

Lors de la cristallisation des aluns dans un cas comme celui du Tableau B, par exemple (p. 408), il est évident que les cristaux séparés en dernier lieu avant l'alun de césium, tels que ceux déposés à 20° dans les cristallisations III, IV, V, VI, pourront être une source d'alun de rubidium pour ainsi dire exempt de potassium ; il sera d'ailleurs loisible de voir s'il y a du potassium en en faisant cristalliser dans 10 parties d'eau à la température ordinaire, auquel cas il se déposera environ les trois quarts du sel employé. Si l'eau-mère a une densité voisine de 1,014 et la conserve (ou à peu près) après réduction au quart, on pourra considérer les cristaux déposés comme sensiblement exempts de potassium, mais susceptibles de contenir un peu de césium.

Il est alors avantageux de recourir à la transformation en suroxalate $(C_2O_4)_2H_3Rb + 2OH_2$ préconisée dès 1877 par Stolba ([24]). On a donné pour solubilités des suroxalates en 100 p. d'eau :

$(C_2O_4)_2H_3M + 2OH_2$ ... pour K, 1,12; pour Rb, 1,19; pour Cs, 9,7.

([24]) F. Stolba, *Jahresb. über die Fortschritte der Chem.*, 1877, 242 ; d'après *Sitzungsb. d. böhm. Ges. der Wissensch.*, 1877, Heft 6.

La séparation du rubidium d'avec le potassium ne saurait donc jouer ici, mais celle du césium est possible ([25]).

Il n'y a qu'à respecter les données de Stolba. D'après cet auteur on dissout à l'ébullition 100 g. d'alun de rubidium hydraté et 72,6 d'acide oxalique (dihydraté) dans 170 g. d'eau. Par refroidissement, le suroxalate se précipite presque complètement. On le lave avec une solution claire provenant d'une suspension décantée de 2 g. de suroxalate (recristallisé) dans 100 cm³ d'eau, puis avec un peu d'alcool et d'éther. On le fait recristalliser en le redissolvant à chaud dans 3 p. d'eau distillée ; on retrouve près de 90 o/o de sel. Le suroxalate de Cs, plus soluble, s'il y en a, reste dans les eaux-mères.

La réaction théorique serait :

$$(SO_4)_2AlRb + 2C_2O_4H_2 = (C_2O_4)_2H_3Rb + (SO_4)_2AlH.$$

Les proportions conseillées par Stolba correspondent exactement à 3 molécules d'acide oxalique au lieu de deux.

Autrefois, cette séparation du césium et du rubidium s'effectuait par l'intermédiaire du tartrate acide de rubidium. L'emploi de l'acide oxalique est bien préférable : au lieu de la carbonisation assez laborieuse d'un tartrate on a une décomposition d'oxalate qui charbonne à peine ; le produit de la calcination est du carbonate qu'il est loisible de transformer en n'importe quel autre sel.

S'il s'agit de l'alun de rubidium côté potassium, comme dans les cristallisations à 20° du tableau C (p. 420), soit :

II, 75 (15) ; 23 (21) ; III, 17 (14) ; IV, 10 (14),

après une cristallisation en 5 parties d'eau qui en séparera encore un peu de potassium en donnant près de 85-90 o/o d'alun, on pourra transformer celui-ci en un chlorostannate qui contiendra peu de potassium. Ce potassium pourra d'ailleurs être éliminé par une recristallisation appropriée en présence d'acide chlorhydrique pour éviter une hydrolyse qui rend le liquide opalescent sans qu'il soit facile de revenir en arrière. La recristallisation s'effectue convenablement si l'on fait d'abord à chaud une solution avec :

Chlorostannate 10 g. ; ClH conc. 1,2 cm³ ; eau, 60 cm³.

Une telle solution cristalliserait à peine; on ajoute donc au liquide chaud 60 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et laisse refroidir. On récolte 9,2 g. de chlorostannate. On a cherché le potassium dans le filtrat et on en a trouvé ; la purification a donc été utile.

Si l'on voulait décomposer le chlorostannate purifié par l'ammoniaque ou l'hydrogène sulfuré, les opérations seraient assez fasti-

([25]) Foote et Andrew ont donné en 1905 (*Am. chem. Journ.*, 34, 153), une étude du système acide oxalique + oxalate de césium.

dieuses (*a*). Il se trouve que là aussi l'acide oxalique peut être utilisé avantageusement. Je ne crois pas que cette réaction ait été signalée.

Pour la réaliser on met le chlorostannate avec 4 parties d'eau et 1,5 fois son poids d'acide oxalique dihydraté et porte vers 70° en agitant ; la solution s'effectue. Par refroidissement, on récolte en suroxalate 1,16 à 1,19 fois le poids du chlorostannate (qu'on essore, lave comme plus haut). On le fait recristalliser.

La proportion d'acide oxalique conseillée correspond à 6 molécules pour une de chlorostannate, alors que l'équation théorique en demande quatre.

$$SnCl_6Rb_2 + 4(C_2O_4H_2, 2OH_2) = 2[(C_2O_4)_2H_3Rb, 2OH_2] + SnCl_6H_2 + 4OH_2.$$

Naturellement, s'il y avait du césium il serait dans le chlorostannate, mais se séparerait lors de la transformation en suroxalate et de la recristallisation de ce dernier.

Pour éprouver la méthode, on a fait un essai avec de l'alun à 79 o/o qu'on a traité par seulement 1,05 fois la dose de chlorure stannique nécessaire pour transformer la fraction rubidium en chlorostannate ; celui-ci cristallisé comme il vient d'être indiqué, puis changé en suroxalate qui fut recristallisé a fourni finalement un chlorure contenant 29.26 o/o de chlore (théorie 29,31) pour ClRb.

Il va sans dire qu'en opérant sur des aluns de Rb amenés au titre de 90 o/o-95 o/o, ce qui est parfaitement faisable, en les transformant en chlorostannate — qu'on recristallise, ce qui écarte le potassium — puis en oxalate, ce qui écarte le césium, on atteindra des résultats excellents.

VI. — MARCHE DES OPÉRATIONS.

Comme exploration préliminaire d'un mélange d'aluns, outre les cristallisations avec prise de densité des eaux-mères, on peut aussi chercher à avoir un aperçu, fût-il approximatif, de la composition en essayant des précipitations au chlorure d'antimoine et au chlorure d'étain.

Voici deux expériences faites sur deux mélanges contenant les trois aluns.

	I.	II.
Alun de Cs	0,5 g.	1 g.
Alun de Rb	5	6
Alun de K	4,5	3
Chloroantimonite	0,203	0,516
Chlorostannate	2,85	3,53

(*a*) M. Thomas a vu qu'on pouvait aussi décomposer le chlorostannate par la chaleur (Inédit).

En se reportant aux données des tableaux et en observant que l'alun de césium fournit 0,564 de chloroantimonite correspondant à 0,526 de chlorostannate (poids à peine différent), on déduirait des récoltes précédentes qu'il y a :

en I, 3,6 o/o d'alun de Cs et 50 o/o d'alun de Rb ;
en II, 9 o/o d'alun de Cs et 60 o/o d'alun de Rb.

Les chiffres pour l'alun de Cs sont trop faibles, mais suffisants pour l'orientation des opérations ; leur infériorité par rapport à la réalité, vient certainement de ce que l'alun complémentaire de l'alun de Cs n'est pas uniquement de l'alun de Rb comme dans les expériences qui ont servi pour l'échelle, mais que celui-ci est mélangé d'alun de K qui n'apporte pas les mêmes effets de diminution de solubilité. La proportion de chloroantimonite est un minimum.

* * *

Si, enfin, la matière première est un mélange de sulfates (ou de chlorures), il peut y avoir intérêt à ne pas les transformer totalement en aluns, mais à faire des précipitations partielles. C'est ce que montrent les deux essais suivants :

1° On a pris :

Sulfate de Cs . . .	1 g.	correspondant à	alun de	Cs	3,15 g.
Sulfate de Rb. . .	9	»	»	Rb	35,1
Sulfate de K . . .	40	»	»	K	218,0
Total. . .	50				256,0

c'est-à-dire que si on transformait la totalité de ces sulfates en aluns par addition de sulfate d'aluminium, le titre en alun de Cs serait de 1,23 o/o. On a fait une précipitation partielle en les dissolvant dans 400 g. d'eau et ajoutant 15 g. de sulfate d'Al à 18 OH_2 en 60 g. d'eau ; on a récolté 13,4 g. d'un alun d'une teneur de 15 o/o en alun de Cs, contenant près des deux tiers du césium mis en œuvre ; on a donc du premier coup un alun 12 fois plus riche que si on procédait à une transformation totale.

2° On a pris un mélange plus riche en césium, soit :

Sulfate de Cs . . .	3,8 g.	correspondant à	alun de	Cs	11,9 g.
Sulfate de Rb. . .	22	»	»	Rb	85,8
Sulfate de K . . .	56	»	»	K	304 9
Total.					402,6

Le titre en alun de Cs serait à peine de 3 o/o, si l'on opérait sur les sulfates totalement transformés en aluns. Une addition de 16 g. de sulfate d'aluminium en 80 g. d'eau au mélange de sulfate dissous en 600 g. d'eau a fourni 25,6 g. de cristaux à 39 o/o d'alun de Cs (soit 10 g. sur les 11,9 g. qu'auraient pu donner les 3,8 g. de sulfate).

Une addition de seulement 8 g. de sulfate d'aluminium a donné 11,4 g. d'alun à 65 o/o.

En ajoutant ensuite 40 g. de sulfate d'aluminium (à 20 o/o) au filtrat de la première expérience on a récolté 43 g. d'aluns contenant le reste du césium et riches à 73 o/o d'alun de rubidium. Une troisième addition précipitera presque tout le reste du rubidium; de cette façon, on laisse de côté une bonne partie du potassium.

* * *

Ayant un aperçu de la composition, comment faudra-t-il procéder pour avoir les aluns purs? Avec Chéritat (en 1938) nous avions essayé deux procédés : l'un, en opérant à froid en milieu relativement dilué; l'autre, en opérant à chaud en n'employant presque systématiquement que 4 parties d'eau pendant les premières cristallisations. En général, toutefois pour les aluns encore passablement riches en potassium, il est bon de faire au début une ou deux cristallisations à froid dans 20 parties d'eau. Les analyses furent faites par transformations en sulfates.

Le mieux est de donner plusieurs exemples qui complèteront ceux qui ont été donnés antérieurement.

Tableau D. Il s'agissait de 379 g. d'un alun nettement enrichi en rubidium et césium, provenant d'un kilo d'alun primitif. Les chiffres au-dessous de certaines récoltes indiquent que l'on en a prélevé une certaine partie (5 ou 10 g.) pour analyse. Les chiffres à gauche de la flèche indiquent le poids d'eau employée par gramme de sel; ceux entre parenthèses la densité de la solution. Si la solution a été évaporée, cela est signalé également.

D. 379 g. Départ. Cristallisations à 20°.

20 ↓

I. 200 (13,5) → à 1/4. 127 g. (16)
190

20 ↓

II. 137 (8) → à 1/4. 31 g. (15,5)
127 → 91 o/o Cs

60 ↓

III. 70 (4) → à 1/4. 32 g. (6,5)
60 → 98 o/o Cs

60 ↓

IV. 36,5 (3,5) → à 1/4. 20 g. (5,5)
31,5 → 98,4 o/o Cs

60 ↓

V. 20,6 (100 o/o Cs)

Ce tableau comporte quelques observations ; les deux premières cristallisations ont laissé en solution notablement de rubidium, les eaux-mères ayant une densité de 1,016-1,0155. Mais déjà les cristaux de la 2e avec une eau-mère de densité 1,008 laissent entrevoir une grande richesse en césium ce qu'a confirmé l'analyse (91 o/o). La suite s'explique d'elle-même; elle montre toutefois que par les cristallisations en 60 p. on arrive à l'alun pur. En plus, les cristaux après évaporation à 1/4 des opérations III et IV sont évidemment riches en césium. Les 70 g. de III auraient pu être transformés en chloroantimonite pour aboutir au chlorure de césium ; ayant vu leur teneur élevée, on aurait été averti qu'une seule recristallisation du chloroantimonite aurait suffi.

Les 127 g. de I et les 31 g. de II recristallisés une fois ou deux donneraient de l'alun de rubidium sensiblement pur. Les eaux-mères seraient jointes à celles de II pour avoir un alun de Rb avec un peu d'alun de K.

Le tableau E est un 2e exemple. On voit que la 1re cristallisation a laissé en solution 2 220 g. de sel dans 64 litres d'eau ; en concentrant l'eau-mère à moitié on a une densité de 1 039, preuve qu'on avait enlevé beaucoup de potassium ; l'opération avait donc été très utile. La suite n'a pas besoin de beaucoup d'explications ; dès la 3e cristallisation l'alun de Cs s'annonçait abondant par la densité 1 008 de son eau-mère ; le dépôt à 1/2 75,5 contenait certainement encore de ce alun.

E. 3 200. Départ Cs, Rb, K. Cristallisations à 20°.

20 ↓

I. 980 → à 1/2 (39)

20 ↓

II. 530 (13) → à 1/2. 244 g. (15)

20 ↓

III 399 (8) → à 1/2. 75,5 (15)

60 ↓

IV. 213 (4) → à 1/2. 105 (4,5)

208 — 60 → 108 (4,2) 98,6 Al. Cs

60 ↓

V. 120 (4) → à 1/2. 45,5 (4,5)

115

60 ↓

VI. 78 (3,5) → à 1/2. 18 → à 1/4. 13 g. (4,5)

99.4 o/o Al. Cs.

On a réuni les 105 + 45,5 + 18 + 13 qui figurent à gauche des cristallisations IV, V et VI et obtenu un alun à 98,6 o/o de Cs.

On voit qu'on a le choix entre un arrêt des cristallisations et un passage au chloroantimonite ou bien une poursuite jusqu'à la pureté (ou presque) ; dans le dernier cas, il faut s'attendre à des fractions secondaires sérieuses ; on remarquera que les récoltes sont de l'ordre de 53 à 68 o/o pour IV, V et VI.

Quant au rubidium, les II, 244 (15) et III, 75,5 (15), en contiennent évidemment avec un peu de potassium. On pourra les faire recristalliser pour en séparer le potassium et les transformer ensuite en suroxalate, ou bien les traiter directement pour en faire un chlorostannate à transformer à son tour en suroxalate.

Leurs eaux-mères donneraient un alun de Rb avec du potassium.

Si on considère le tableau précédent on constatera qu'il a été utilisé pour les mises en solution 43 litres d'eau par kilogramme de sel initial.

Aussi ai-je demandé à Chéritat de procéder à des cristallisations systématiques en 6 parties d'eau seulement, subordonnées à des récoltes à températures élevées.

Voici deux essais F et G, ayant porté sur des échantillons provenant déjà de séparations antérieures d'avec la majeure partie du rubidium. On y constatera que les eaux-mères en F. $d = 1\,010{,}5$ et en G. I $d = 1\,007$ révèlent bien un enlèvement de rubidium. Dans l'expérience G, on peut considérer les 100 g. comme sensiblement purs et

F. 130 g. Alun de Cs à env. 7 o/o d'alun de Rb.

6 ↓

75°. 75 → 65°. 26 g. → 50°. 9 g. → 20°. 14 g. (10,5)

G. 333 g. Alun de Cs à env. 3 o/o d'alun de Rb.

6 ↓

I. 75°. 180 → 65°. 55 g. → 50°. 50 g. → 20°. 23 g. → à 150 g. 11 (7)

6 ↓

II. 75°. 100 → 20°. 68 g. (4)

également les 68 g. puisque la densité des eaux-mères finales est de 1 004. Dans cette expérience G, on a dissous les I, 65°, 55 g. dans l'eau-mère finale de densité 1 004. On a récolté 55 g. de sel avec une eau-mère de densité 1 004. Cette eau-mère de 1 080 g. évaporée à 100 g. a déposé seulement 6 g. d'alun de Cs dans une eau-mère de densité 1 004. On est fondé à dire que les 55 g. nouveaux sont de l'alun de Cs de pureté convenable.

Rappelons enfin que lorsque les teneurs en alun de Cs (ou de Rb) sont faibles, au-dessous de 10 o/o, par exemple, il suffit de récolter les 7/10 du mélange pour n'en laisser que très peu dans les eaux-mères. On en a vu des exemples dans les tableaux A, B, C et E.

VII. — ADDENDUM.

Composition théorique des cristaux en fonction du poids récolté et de la composition initiale

Etant donné la relation indiquée antérieurement,

$$[1] \qquad \frac{b}{b-y} = \left(\frac{a}{a-x}\right)^k$$

on se propose de calculer les proportions du corps A et du corps B (le moins soluble) dans les cristaux déposés lorsque l'on a récolté une fraction m du poids $(a + b)$ des substances initiales, a étant le poids du corps A et b celui du corps B.

Il est commode de rapporter tout à un gramme de A, avec le rapport $b = B/A$. Le poids de matière initiale devient $(1 + b)$, le poids à récolter $m(1 + b)$. En appelant x et y les quantités respectives de A et de B dans le cristal, X et Y celles qui restent en solution, on aura :

$$X = 1 - x \qquad Y = b - y \qquad x + y = m(1 + b)$$
$$Y + X = 1 + b - (x + y) = (1 + b)(1 - m).$$

D'autre part, l'équation du début avec $a = 1$ donnera :

$$\frac{b}{Y} = \frac{1}{X^k}, \text{ soit } Y = bX^k;$$

d'où :

$$[2] \qquad bX^k + X = (1 + b)(1 - m) \quad \text{ou} \quad X^k + \frac{1}{b}X - \left(1 + \frac{1}{b}\right)(1 - m) = 0.$$

Cette équation donnera X et partant $x = 1 - X$; puis $Y = bX^k$ et $y = b(1 - X^k)$. La proportion du corps le moins soluble $y : (x + y)$ exprimera la richesse du cristal en corps B.

L'équation [2] ci-dessus se résout en 3 ou 4 approximations par les méthodes classiques, mais tout aussi simplement par la considération du coefficient de X et du terme $(1 + 1/b)(1 - m)$. Il est d'ailleurs bon de s'être dressé une petite table des valeurs de X^k entre $X = 0{,}5$ et $X = 1$; avec $X < 0{,}5$, X^{10} devient très faible. Le plus simple est de donner quelques exemples avec $k = 10$.

1° Soit $a = 1$ g., $b = 0{,}25$ g. ; taux initial 0,20 ; récolte $m = 0{,}75$ de $1 + b$, soit 0,9375 g. L'équation est :

$$X^{10} + 4X - 1{,}25 = 0.$$

Il est évident que X sera un nombre proche de $1{,}25 : 4 = 0{,}3125$, puisqu'alors X^{10} est tout à fait négligeable. On en déduit la répartition :

$x = 0{,}6875$; $X = 0{,}3125$ $\quad y = 0{,}25$ $\quad Y = \sim 0$ $\quad y : (x + y) = 0{,}267$

2° Mêmes quantités, mais récolte m de 0,5 seulement. On a :

$$X^{10} + 4X - 2{,}50 = 0.$$

La solution $2{,}50 : 4 = 0{,}625$ est déjà très approchée puisque $(0{,}625)^{10} = 0{,}0091$. On l'aura juste à un rien près, en prenant $X = (2{,}50 - 0{,}0091) : 4$ soit 0,623 avec $X^{10} = 0.0088$. Répartition :

$x = 0{,}377$; $\quad X = 0{,}623$ $\quad y = 0{,}2478$ $\quad Y = 0{,}0022$ $\quad y : (x + y) = 0{,}396$.

Les cristaux sont bien plus riches que précédemment en vertu d'une récolte moindre.

3° Soit $a = 1$, $b = 1$ avec $m = 0{,}49$.

L'équation est $X^{10} + X - 1{,}02 = 0$.

Ayant sous les yeux les valeurs de X^{10} on y ajoutera celles de X et cherchera dans la table les valeurs qui donnent un total de 1,02. On peut ainsi écrire immédiatement :

$0{,}83^{10} + 0{,}83 = 0{,}1552 + 0{,}83 = 0{,}9852$	Diff. $- 0{,}0348$
$0{,}84^{10} + 0{,}84 = 0{,}1749 + 0{,}84 = 1{,}0149$	$- 0{,}0051$
$0{,}85^{10} + 0{,}85 = 0{,}1968 + 0{,}85 = 1{,}0468$	$+ 0{,}0268$.

Une interpolation entre 0,84 et 0,85 conduit à 0,8416 qui est une solution juste avec $X^{10} = 0{,}1783$.

Répartition :

$x = 0{,}1584$ $\quad X = 0{,}8416$ $\quad y = 0{,}8217$ $\quad Y = 0{,}1783$ $\quad y/(x + y) = 0{,}838$

Passons à des cas extrêmes, avec $a = 1$, $b = 100$ et $a = 1$, $b = 0{,}01$.

4° Avec $a = 1$, $b = 100$ et $m = 0{,}50$ l'équation sera :

$$X^{10} + 0{,}01\ X - 0{,}505 = 0.$$

Le terme 0,01 X ne peut dépasser 0,01 ; donc X^{10} sera très près de $0{,}505 - 0{,}01 = 0{,}495$; d'où $X = 0{,}9321$. Cette valeur donne un défaut de 0,0007 qu'on peut corriger en prenant $X^{10} = 0{,}4957$ ou $X = 0{,}9322$.

Répartition :

$x = 0{,}0679$ $\quad X = 0{,}9322$ $\quad y = 50{,}43$ $\quad Y = 49{,}57$ $\quad y/(x + y) = 0{,}998$.

Dans les eaux-mères $Y(X + Y) = 0{,}981$. Au départ, le taux $b/(1 + b)$ était de 0,99.

5° Avec $a = 1$ $b = 0{,}01$ et $m = 0{,}50$ on aurait :

$$X^{10} + 100\ X - 50{,}5 = 0.$$

Comme X sera de l'ordre de 0,505, à peu de chose près, on peut écrire directement :

$x = 0{,}495$ $\quad X = 0{,}505$ $\quad y = 0{,}010$ $\quad Y = 0{,}00001$ $\quad y/(x + y) = 0{,}198$.

Le taux de départ 0,0099 sera doublé. En général, pour de faibles teneurs la concentration nouvelle se rapproche de l'inverse de la récolte ; ainsi, si on ne récoltait que le tiers au lieu de la moitié, le taux nouveau calculé avec $k = 10$ deviendrait 0,0294, environ triple de 0,01 etc. C'est ainsi que l'on enrichit les aluns pauvres.

Il est facile d'établir une solution graphique de l'équation en question, donnant X, x, Y et y, mais sur un papier millimétré avec X = 1 décimètre, la précision reste dans les centièmes. Il est plus exact de recourir aux calculs ci-dessus.

*
* *

Il m'est agréable de remercier ici Alquier, Chéritat, Suau et Mlle Larèze, collaborateurs techniques que la Caisse nationale de la Recherche scientifique a bien voulu mettre à ma disposition. Et aussi la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc qui m'a donné plusieurs kilos d'aluns bruts contenant les trois métaux alcalins.

Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACIDES PHÉNYLPYRUVIQUES PARA-SUBSTITUÉS

Par Denise CAGNIANT

INTRODUCTION

En série aromatique, les acides α-cétoniques : $Ar-CH_2-CO-COOH$ sont caractérisés par un certain nombre de propriétés inhérentes à leur structure et présentent, notamment, le phénomène de la tautomérie allélotrope :

$$Ar-CH_2-CO-COOH \rightleftarrows Ar-CH=C(OH)-COOH.$$

La forme cétonique rend compte de l'aptitude de ces acides à donner les réactions caractéristiques du groupement carbonyle. *La forme énolique*, mise en évidence par la coloration donnée par ces acides avec Cl_3Fe, permet l'obtention d'esters du type :

$$R-CH=C(OR')-COOH \qquad R'=CH_3 \qquad R'=CO-CH_3.$$

D'autre part, la grande mobilité des atomes d'hydrogène du groupement méthylène, en β par rapport au carboxyle, rend compte du comportement particulier de ces acides vis-à-vis des composés carbonylés et de la facilité de condensation sur eux-mêmes.

Parmi les acides α-cétoniques de la série aromatique, l'acide phénylpyruvique a été particulièrement étudié. R. Hemmerlé [1], reprenant les expériences d'Erlenmeyer [2], a détaillé la préparation de cet acide, en a étudié la tautomérie et le comportement vis-à-vis de quelques aldéhydes aromatiques et aliphatiques. Cet auteur a signalé l'obtention, par condensation sur lui-même, de l'acide

---

[1] R. Hemmerlé, *Thèse Faculté de Pharmacie*, Paris, 1917.
[2] Erlenmeyer, *Liebig's Ann.*, 1892, **271**, 172 et 185 ; 1904, 333, 228.

di-(phénylpyruvique), étude reprise par J. Jarousse [3]. Enfin, la réactivité de certains acides α-cétoniques vis-à-vis de composés possédant des atomes d'hydrogène mobiles a été étudiée par P. Cordier : condensation des acides phényl- et benzylpyruviques avec le cyanure de benzyle [4], de l'acide phénylpyruvique avec les cétones aromatiques [5] et aliphatiques [6].

Nous avons étudié l'influence de certains substituants dans le noyau benzénique de l'acide phénylpyruvique sur ces diverses réactions. Nous avons limité le cadre de notre travail à l'étude de la préparation et de quelques propriétés des acides phénylpyruviques *p*-substitués par les groupements NO_2, OCH_3 et Br. Nous indiquerons quelques résultats obtenus, en série hétérocyclique, dans le domaine de l'acide thiénylpyruvique. Notre travail sera exposé de la manière suivante :

Chapitre premier. — Préparation de quelques acides phénylpyruviques *p*-substitués.

Chapitre II. — Condensation de ces acides avec quelques aldéhydes aromatiques.

Chapitre III. — Condensation de certains de ces acides sur eux-mêmes et obtention des acides di-(phénylpyruviques) *p*-substitués correspondants.

Chapitre IV. — Exposé de la préparation de l'acide α-thiénylpyruvique.

Nous ferons précéder chacun de ces chapitres d'un court résumé sur le comportement de l'acide phénylpyruvique vis-à-vis des réactions considérées.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES ACIDES PHÉNYLPYRUVIQUES *p*-SUBSTITUÉS

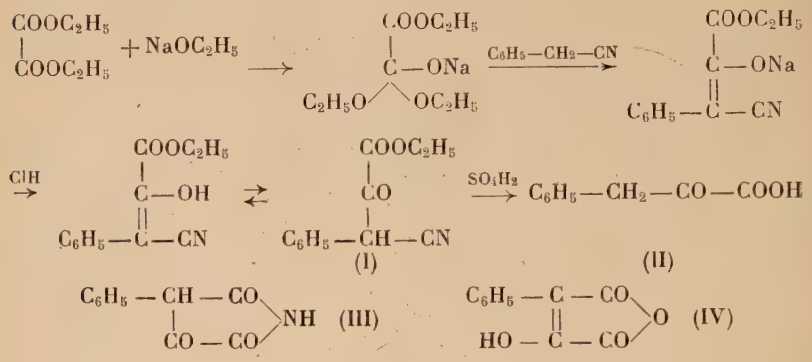
A. — Préparation de l'acide phénylpyruvique [1] [2] :

L'ester éthylique du nitrile phényloxaloacétique (I), obtenu par condensation du cyanure de benzyle avec l'oxalate d'éthyle, sous l'action de l'éthylate de sodium, en milieu alcoolique absolu, est

---

[3] J. Jarousse, *Thèse Doctorat ès Sciences Physiques*, Paris, 1937.
[4] P. Cordier, *C. R.*, 1935, 200, 1412 et 1933, 197, 1427.
[5] P. Cordier, *C. R.*, 1947, 225, 388 et 1936, 202, 1440.
P. Cordier et Hakim-Maximos, *C. R.*, 1948, 227, 347.
[6] P. Cordier, *C. R.*, 1939, 209, 49.

décomposé par les acides minéraux en l'acide phénylpyruvique (II). On aurait la suite des réactions ci-après (2) :

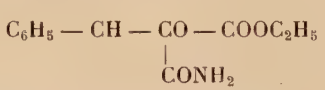


Deux produits intermédiaires ont pu être isolés :

— l'imide de l'acide phényloxaloacétique (III),

— l'anhydride phényloxymaléique (IV), ce dernier ayant fait l'objet de travaux de J. Bougault (7).

Indépendamment des auteurs précités (1) (7), H. Gault et Weick (8) ont étudié la même préparation en précisant le mécanisme de l'hydrolyse de l'ester (I). A côté des composés (III) et (IV), ils ont isolé l'amide intermédiaire :



Facilement oxydable à l'air, l'acide (II) peut être conservé sous forme de son sel de sodium, dont il est aisément régénéré par ébullition avec ClH dilué. Les rendements en acide phénylpyruvique, à partir du cyanure de benzyle, sont de l'ordre de 80 o/o de la théorie.

B. — Préparation de l'acide *p*-nitrophénylpyruvique.

I. — Exposé théorique et bibliographique

Trois groupes de procédés permettent théoriquement de synthétiser l'acide *p*-nitrophénylpyruvique :

a) Application de la méthode précédemment décrite : condensation du cyanure de benzyle *p*-nitré avec l'oxalate d'éthyle.

(7) J. Bougault. *C. R.*, 1916, 162, 760.
J. Bougault et Mlle Leroy, *C. R.*, 1928, 186, 1746.
(8) H. Gault et Weick, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, 31, 867 et 1022.

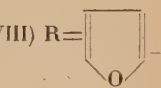
b) Condensation de l'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque avec l'acide hippurique et décomposition de l'azalactone obtenue, sous l'action des acides minéraux.

c) Condensation du *p*-nitrotoluène avec l'oxalate d'éthyle sous l'influence de l'éthylate de potassium.

a) *Condensation du cyanure de benzyle* p-*nitré avec l'oxalate d'éthyle.* — H. Gault (9), le premier, a essayé de réaliser cette condensation, mais n'a obtenu qu'un dérivé non identifiable. Pour notre part, quels que soient les modes opératoires utilisés (résumés p. 448), nous avons récupéré, dans tous les cas, le nitrile de départ, sans aucune trace de dérivé issu de la condensation prévue. Les résultats obtenus aux dépens du *p*-nitrophénylacétate de méthyle n'ont pas été plus encourageants.

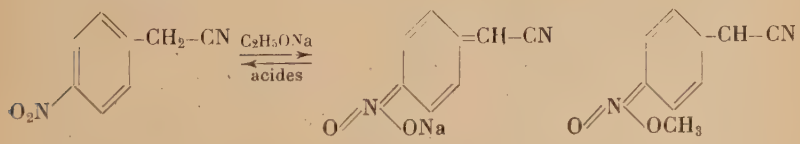
Nous avons cherché à expliquer la cause de ces échecs répétés, l'activité du groupement méthylène du cyanure de benzyle *p*-nitré est assez grande et devrait être renforcée par la présence du groupement NO_2. électropositif : cette réactivité nous a, en effet, permis de réaliser un certain nombre de condensations de ce dérivé avec les aldéhydes aromatiques et le furfurol, avec obtention de composés éthyléniques de formule générale :

(I) $NO_2—C_6H_4—C(CN)=CH—R$ (V) $R=C_6H_5—$ (VI) $R=CH_3O—C_6H_4—$ (VII) $R=C_6H_5—CH=CH—$

(VIII) R= 

(IX) $R=C_{10}H_7—\alpha$

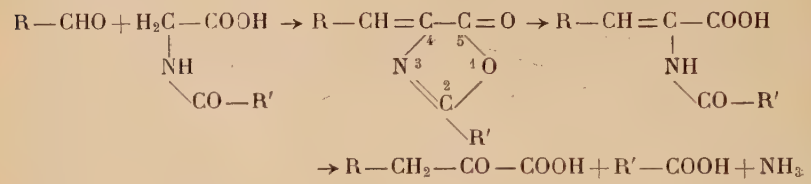
D'autre part, les essais précédents, effectués à partir du cyanure de benzyle *p*-nitré et de l'oxalate d'éthyle, ont conduit à la formation d'un produit brut, fortement coloré en vert et présentant tous les caractères d'un dérivé sodé. Ce produit, par traitement acide, régénère le cyanure de benzyle *p*-nitré initial. Ceci est à rapprocher d'une observation d'Opolski (10) d'après laquelle ce nitrile donne, avec l'éthylate de sodium, un sel de couleur foncé, dû à la formation d'un dérivé de forme « aci » dont l'existence est confirmée par l'obtention du dérivé méthylé correspondant :



(9) H. Gault et Weick, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, **31**, 1021.
(10) St. Opolski, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1916, **49**, 2276.

Il est vraisemblable que la vitesse de formation de cette structure « aci » est supérieure à celle de la réaction de condensation du cyanure de benzyle *p* nitré avec l'oxalate d'éthyle, mais inférieure à la condensation de ce nitrile avec les aldéhydes aromatiques.

b) *Méthode des azalactones.* — La synthèse des azalactones d'Erlenmeyer consiste en la condensation d'un aldéhyde, aromatique ou aliphatique, avec un acylglycine, tel que l'acide hippurique, en présence d'anhydride acétique ou d'acétate de sodium. Dans un article d'ensemble, H. E. Carter ([11]) a donné un aperçu des différents procédés utilisés pour la synthèse de ces azalactones (2-phényl 4-alcoylidènes 5-oxazolones), dont l'hydrolyse acide ou alcaline conduit aux acides α-cétoniques correspondants, suivant le schéma réactionnel général suivant :



Suivant cette méthode, la synthèse de l'acide *p*-nitrophénylpyruvique comprendrait deux stades :

— Condensation de l'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque, soit avec l'acide hippurique : $R' = C_6H_5-$, donnant naissance à la 2-phényl 4-*p*-nitrobenzal 5-oxazolone, préparée par différents auteurs ([12]) ([13]) ([14]) ([15]), soit avec l'acétyl glycocolle $R' = CH_3-$, avec formation de la 2-méthyl 4-*p*-nitrobenzal 5-oxazolone, synthétisée avec 96 o/o de rendement par Dakin ([16]).

Mais, si l'hydrolyse par ClH dilué de l'oxazolone correspondante a conduit avec 83 o/o de rendement à l'acide o-nitrophényl pyruvique ([17]), tous les essais ont échoué en ce qui concerne le dérivé *p*-substitué ([18]) qui paraît inaccessible par cette méthode.

c) *Condensation du* p-*nitrotoluène avec l'oxalate d'éthyle.* — W. Wislicenus et E. Thomas ([18]) ont mis au point une méthode de préparation des acides *o*- et *p*-nitrophénylpyruviques à partir de l'oxa-

---

([11]) H. E. Carter, *Organic Reactions*, 1947, **3**, 198-240.
([12]) Burton, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1265.
([13]) Douglas et Gulland, *J. Chem. Soc.*, 1931, 2893.
([14]) Vanghelovici et Stefanescu, *Chem. Abstracts*, 1944, **38**, 5501.
([15]) A. Red'kin, *Chem. Abstracts*, 1943, **37**, 4054.
([16]) Dakin, *J. Biol. Chem.*, 1929, **82**, 439.
([17]) J. R. Johnson, *Organic Reactions*, 1942, **1**, 253.
([18]) W. Wislicenus et Thomas, *Ann.*, 1924, **436**, 42-55.

late d'éthyle et des nitrotoluènes correspondants, réaction déjà signalée par Reissert ([19]). Leur technique, modifiée depuis par différents auteurs ([20]) ([21]) ([22]) dans son application à la synthèse de l'acide *o*-nitrophénylpyruvique n'a pas fait l'objet d'autres études en ce qui concerne le dérivé *p*-correspondant : le *p*-nitrotoluène (X) se condense avec l'oxalate d'éthyle, sous l'influence de l'éthylate de potassium dans l'éther anhydre, pour donner le dérivé potassé de l'ester éthylique de l'acide *p*-nitrophénylpyruvique. Par traitement avec SO_4H_2 à 20 o/o, on obtient l'ester (XI) sous sa forme énolique F 106°, avec un rendement de 50 o/o, dont la saponification par SO_4H_2 à 50 o/o conduit à l'acide (XII) F 194° avec un excellent rendement. Deux produits secondaires sont isolés : le *p*-dinitrodibenzyl et le *p*-dinitrostilbène :

$$_{(p)}NO_2 - C_6H_4 - \underset{(X)}{CH_3} + (COOC_2H_5)_2$$

$$\xrightarrow{C_2H_5OK} {}_{(p)}NO_2 - C_6H_4 - \underset{(XI)}{CH_2 - CO - COO - C_2H_5}$$

$$\xrightarrow{\text{saponification}} {}_{(p)}NO_2 - C_6H_4 - \underset{(XII)}{CH_2 - CO - COOH}$$

Le rendement en ester (XI) est faible : toute élévation de température provoque la formation des produits secondaires signalés ; il est indispensable d'opérer aux environs de 0°, température à laquelle le *p*-nitrotoluène (F 42°) recristallise en partie sans entrer en réaction.

Le mode opératoire décrit dans la partie expérimentale modifie légèrement la méthode de Wislicenus : nous évitons la formation de dérivés secondaires et obtenons des rendements du même ordre en ester (XI). Nous avons isolé deux formes isomères de ce dernier, transformables l'une dans l'autre, se différenciant par leurs points de fusion et leur comportement vis-à-vis des aldéhydes aromatiques.

II. — Partie expérimentale (*)

a) *Réactivité du cyanure de benzyle* p-*nitré vis-à-vis de l'oxalate d'éthyle.* — Le cyanure de benzyle *p*-nitré a été préparé selon « Organic Syntheses » ([23]). Le *p*-nitrophénylacétate de méthyle, plus soluble

([19]) Reissert, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1897, **30**, 1036-1043.
([20]) Mayer et Balle, *Ann.*, 1914, **303**, 188-189.
([21]) J. Elks et coll., *J. Chem Soc.*, 1944, 629-632.
([22]) Fr. Di Carlo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1420.
(*) Les points de fusion indiqués ne sont pas corrigés.
([23]) Organic Syntheses, 1947, *Coll. vol. I*, 396 et 406.

dans les solvants utilisés, est obtenu à partir de l'acide *p*-nitrophénylacétique ([23]), traité 12 heures au reflux par l'alcool méthylique absolu saturé de ClH sec.

Le tableau ci-dessous résume les essais de condensation de l'oxalate d'éthyle, d'une part avec le cyanure de benzyle *p*-nitré, d'autre part avec le *p*-nitrophénylacétate de méthyle. Le mode opératoire est le même dans tous les cas : à la préparation d'éthylate de sodium (ou de potassium) dans l'alcool absolu, ou à la solution toluénique contenant l'éthylate sec (ou la pipéridine), on ajoute l'oxalate d'éthyle, puis la solution alcoolique de cyanure de benzyle *p*-nitré ou de l'ester correspondant.

Essais	A	B	C	D	Solvants	*t*°	Résultats
I	1 mol.	1 mol.		C_2H_5ONa	alcool absolu	0°	négatifs
II	2 »	1 »		»	»	»	»
III	1 »	1 »		C_2H_5OK	»	reflux 30′	»
IV	1 »	1 »		pipéridine	toluène	*t*° amb.	»
V	1 »	1 »		»	sans solvant	160°	»
VI	1 »		1 mol.	C_2H_5ONa	alcool absolu	0°	»
VII	1 »		1 »	»	toluène	Eb. 3 h.	»
VIII	1 »		1 »	C_2H_5OK	»	*t*° amb.	traces
IX	1 »		1 »	Na	xylène	reflux	négatifs

A : Molécules d'oxalate pur.
B : Molécules de cyanure de benzyle *p*-nitré.
C : Molécules de *p*-nitrophénylacétate de méthyle.
D : Agent de condensation.

L'essai VIII nous a donné des traces d'un composé donnant une intense coloration pourpre avec Cl_3Fe. L'essai IX, effectué à partir

du cyanure de benzyle, conduit, avec une réaction violente, au 2-carbéthoxy-phénylpyruvate d'éthyle, hydrolysable par ClH en acide phénylpyruvique.

b) *Réactivité du cyanure de benzyle* p-*nitré vis-à-vis des aldéhydes aromatiques.* — Le mode opératoire suivant nous a permis l'obtention des nitriles acryliques disubstitués (V) (VI) (VII) (VIII) et (IX) (p. 445) : à la solution alcoolique de cyanure de benzyle *p*-nitré (30 cm³ alcool/2 g. de nitrile), refroidie jusqu'au point de recristallisation, on ajoute l'aldéhyde considéré : 2 mol./1 mol. de nitrile. Une solution de potasse alcoolique à 7 o/o est additionnée goutte à goutte, jusqu'à coloration rouge violacé du milieu réactionnel. Le dérivé de condensation cristallise au bout de quelques minutes. Le produit essoré, lavé à l'alcool est recristallisé dans l'alcool ou le benzène. Cette condensation ne donne aucun résultat si on ajoute la potasse en une seule fois ou en trop grand excès : il y a formation du sel alcalin de la forme « aci ».

Description des corps obtenus. — (V). *Nitrile* α-(p-*nitrophényl*)-β-*phénylacrylique* $C_{15}H_{10}O_2N_2$: Rdt 94 o/o. Paillettes jaune clair. Très solubles dans l'alcool et le benzène à l'ébullition, peu solubles à froid. F 177°-178° (Remse ([24]) F 175°-176°). Coloration rouge cerise avec SO_4H_2 concentré. — (VI). *Nitrile* α-(p-*nitrophényl*)-β-(p-*méthoxyphényl*) *acrylique* $C_{16}H_{12}O_3N_2$: Rdt 85 o/o. Aiguilles jaune orangé (benzène où peu solubles à froid). F 164° (Remse ([24]) F 165°). Coloration brune avec SO_4H_2 concentré. — (VII). *Nitrile* α-(p-*nitrophényl*)-β-*styryl acrylique* $C_{17}H_{12}O_2N_2$: Rdt 50 o/o. Poudre microcristalline jaune d'or (benzène ou très peu soluble). F 207° (Remse ([24]) F 205°-206°). Coloration brun rouge avec SO_4H_2 concentré. — (VIII). *Nitrile* α-(p-*nitrophényl*)-β-*furfuryl acrylique* $C_{13}H_8O_3N_2$: Rdt 40 o/o. Poudre microcristalline jaune, très soluble dans le benzène, même à froid. F 174°. Coloration brune, virant au vert olive, avec SO_4H_2 concentré. — (IX). *Nitrile* α-(p-*nitrophényl*)-β-*(naphtyl-1) acrylique* $C_{19}H_{12}N_2O_2$: Rdt 90 o/o, fines aiguilles jaune d'or, très peu solubles dans le benzène. F 196°. Coloration brune devenant vert d'eau avec SO_4H_2 concentré.

c) *Condensation du* p-*nitrotoluène avec l'oxalate d'éthyle.* — Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, et placé dans un mélange réfrigérant, on introduit, par petites fractions, 7,8 g. de potassium (0,2 atome) dans 80 cm³ d'alcool éthylique absolu. A la solution refroidie, on ajoute goutte à goutte 29 g. d'oxalate d'éthyle pur (0,2 mol.). On retire le ballon du mélange réfrigérant et ajoute, peu à peu, en agitant, 28 g.

([24]) Remse, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1890, **23**, 3134.

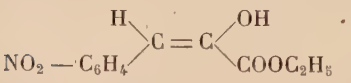
de *p*-nitrotoluène dissous dans le minimum d'alcool absolu. On abandonne le mélange réactionnel, rouge sombre, à la température ambiante pendant 24 heures au minimum. On essore le précipité formé, lave à l'acétone et à l'éther. Le produit obtenu est un mélange du dérivé potassé de l'ester *p*-nitrophénylpyruvique et d'une faible quantité de *p*-nitrotoluène. Après traitement par ClH dilué, on essore, lave à l'eau le précipité jaune obtenu et sèche sous vide; on obtient 20-25 *g*. de produit brut. On sépare le *p*-nitrotoluène de l'ester (XI) par recristallisation dans l'alcool ou le benzène, l'ester étant beaucoup moins soluble dans ces solvants.

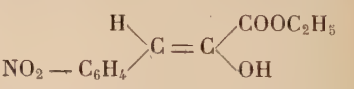
Isomérie du *p*-nitrophénylpyruvate d'éthyle : $C_{11}H_{11}O_5N$. — *Certains essais* nous ont conduit à l'obtention, avec un rendement de 50 o/o, de l'ester *p*-nitrophénylpyruvique F 106° ([18]) : cristaux jaune pâle, donnant, en solution alcoolique, une intense coloration vert noir avec Cl_3Fe et soluble dans les alcalis en donnant une forte coloration rouge sombre. Oxydable à l'air, la stabilité de cet ester est toutefois remarquable en comparaison de la fragilité des dérivés correspondants phényl- et *p*-méthoxyphénylpyruviques.

Condensé avec les aldéhydes aromatiques, cet ester nous a conduit à l'isolement de céto-lactones du type α-oxo-β-(nitro-4 phényl) butyrolactones γ-substituées ([25]).

D'autres essais ont donné un produit de condensation jaune d'or, dont les points de fusion, pris au tube capillaire selon Thiele, s'échelonnaient entre 109° et 113°, pris instantanément au bloc Maquenne tous les échantillons précédents avaient le même point de fusion de 120°. Un peu moins soluble dans l'alcool que l'ester F 106°, ce dérivé présente les mêmes caractères : coloration avec Cl_3Fe, solubilité dans les alcalis avec coloration rouge. Condensé avec les aldéhydes aromatiques, dans les mêmes conditions que pour l'ester F 106°, il dénote un comportement différent : nous avons obtenu des α-(nitro-4 phényl) β-aryléthylènes ([26]).

Il nous paraît judicieux d'envisager que ces deux esters sont deux isomères énoliques « cis et trans », répondant aux structures suivantes :





Dans le domaine de l'acide phénylpyruvique, une telle isomérie a été mise en évidence par H. Gault et Weick ([8]).

Il nous a été impossible de déterminer par quelle influence on pouvait obtenir une forme ou l'autre de nos esters, ces derniers étant faci-

([25]) P. Cordier et Mme D. Cagniant, *C. R.*, 1949, 228, 1130-1132.
([26]) P. Cordier et Mme D. Cagniant, *C. R.*, 1949, 228, 1950.

lement transformables l'un dans l'autre : l'ester F 106° donne naissance, sous l'influence du temps, à l'ester F 120°. La transformation inverse est rapide, à froid, par action ménagée du mélange acéto-chlorhydrique.

La saponification de chacun de ces esters, soit par SO_4H_2 dilué ([18]), soit par chauffage 5′ en milieu acéto-chlorhydrique (2 : 1), conduit, avec un excellent rendement, au même acide *p*-nitrophénylpyruvique (XII). Ce dernier est identique à celui décrit dans la bibliographie : cristaux jaune pâle, très solubles dans l'alcool, mais presque insolubles dans le benzène F 194°, donnant une coloration noire avec Cl_3Fe alcoolique.

Dérivés acétylés de l'acide et de l'ester *p*-nitrophénylpyruvique. — 1° *De l'acide* p-*nitrophénylpyruvique :* $C_{11}H_9O_6N$

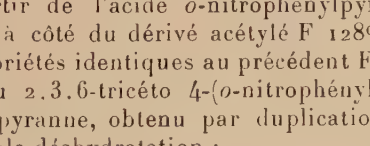
$$_{(p)}NO_2 - C_6H_4 - CH = C(COOH) - O - CO - CH_3.$$

On porte au reflux 60′ 1,1 g. d'acide (XII) et 3,5 cm³ d'anhydride acétique ; après refroidissement, on verse dans l'eau : un produit huileux précipite qui cristallise au bout de 24 heures. On essore et recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole : poudre microcristalline incolore F 182°, ne donne aucune coloration avec Cl_3Fe, immédiatement soluble dans les alcalis.

Poids moléculaire par acidimétrie : tr. 250, calc. 251.

Anal. : Tr. o/o : C, 53,45 ; H, 3,74 ; N, 5,56. — Calc. : C, 52,59 ; H, 3,59 ; N, 5,57.

A côté de cet ester, on isole des traces d'un dérivé cristallisé en fines aiguilles incolores, insolubles dans les solvants usuels et les alcalis, ne donnant pas de coloration avec Cl_3Fe, F > 320°. Des essais parallèles, à partir de l'acide *o*-nitrophénylpyruvique, nous ont conduit à isoler, à côté du dérivé acétylé F 128°-129° (PM tr. 252), un dérivé de propriétés identiques au précédent F > 350°. L'analyse correspondrait au 2.3.6-tricéto 4-(*o*-nitrophényl) 5-(*o*-nitrobenzyl) ène-4 tétrahydropyranne, obtenu par duplication de la molécule, suivie d'une double déshydratation :



Anal. : Tr. o/o : C, 56,54 ; H, 2,64 ; N, 7,33. — Calc. : C, 56, 30 ; H, 2,58 ; N, 7,39.

2° *De l'ester* p-*nitrophénylpyruvique :* $C_{13}H_{13}O_6N$

$$NO_2 - C_6H_4 - CH = C(COOC_2H_5) - O - CO - CH_3.$$

Le mode opératoire décrit pour l'acide conduit, appliqué à l'ester F 120°, à l'obtention de fines aiguilles incolores F 117°, ne donnant aucune coloration avec Cl_3Fe, insoluble à froid dans les alcalis, soluble à chaud avec hydrolyse en l'acide correspondant.

Poids moléculaire par acidimétrie. — Dosage par retour, par ébullition 45′ avec un excès de soude N/10 : PM tr. 272, calc. 279.

Anal. : Tr. o/o : C, 55,91 ; H, 4,66, N, 5,55. — Calc. : C, 55,97, H, 4,76, N, 5,55.

C. — Préparation de l'acide *p*-méthoxyphénylpyruvique.

I. — Exposé théorique et bibliographique

Deux groupes de méthodes permettent la synthèse de cet acide :

a) Application de la réaction de Perkin à la condensation de l'aldéhyde anisique avec, soit un acylglycine, soit un dérivé tel que la rhodanine.

b) Application à l'acide *p*-méthoxyphénylpyruvique de la méthode utilisée pour la synthèse de l'acide non substitué.

a) *Synthèse de l'acide* p-*méthoxyphénylpyruvique à partir des azalactones.* — D'après le principe déjà exposé (p. 446), l'aldéhyde anisique a été condensé : avec l'acide hippurique ([27]), ([28]), ([29]), avec l'acétyl-glycocolle ([30]), avec l'hydantoïne ([31]), ([32]), avec la rhodanine ([32]), ([33]), ([34]). Ces techniques sont les seules utilisées jusqu'à ce jour pour la synthèse de l'acide *p*-méthoxyphénylpyruvique. Nous avons mis au point une autre synthèse en appliquant la méthode décrite pour l'acide phénylpyruvique (p. 443).

b) *Condensation du cyanure de benzyle* p-*méthoxylé avec l'oxalate d'éthyle.* — Le chlorure d'anisyle, obtenu par action de $SOCl_2$ sur l'alcool anisique, est transformé en nitrile correspondant. Le

---

([27]) Erlenmeyer jun. et Wittenberg, *Ann.*, 1904, 337, 299.
([28]) Wakeman et Dakin, *J. Biol. Chem.*, 1910, 8, 18 et 1911, 9, 150.
([29]) Caïn et coll., *J. Chem. Soc.*, 1913, 103, 1036.
([30]) Sugasawa et Tsuda, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1935, 55, 198-202.
([31]) Wheeler et Hoffman, *Am Chem. J.* 1911, 45, 369.
([32]) J. R. Johnson, *Organic Reactions*, 1942, 1, 230-231.
([33]) Granacher, *Helv. Chim. Acta*, 1923, 463.
([34]) M. Girard, *Ann. Chim.*, 1941, 16, 326-394.

cyanure de benzyle *p*-méthoxylé ainsi obtenu est condensé avec l'oxalate d'éthyle en milieu alcoolique absolu et sous l'influence de l'éthylate de sodium, en 2-cyano-*p*-méthoxyphénylpyruvate d'éthyle ou nitrile *p*-méthoxyphényloxaloacétique (XIV) dont l'hydrolyse conduit à l'acide (XV). Nous avons isolé un produit intermédiaire (XVI), imide de l'acide *p*-méthoxyphényloxaloacétique.

$$(p)OCH_3-C_6H_4-CH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} OCH_3-C_6H_4-CH_2Cl \xrightarrow{CNK} OCH_3-C_6H_4-CH_2CN \quad (XIII)$$

$$\xrightarrow{(COOC_2H_5)_2} OCH_3-C_6H_4-CH(CO-COOC_2H_5)-CN \quad (XIV) \rightarrow OCH_3-C_6H_4-CH_2-CO-COOH \quad (XV)$$

$$OCH_3-C_6H_4-CH(CO-CO)>NH \quad (XVI)$$

Exception faite des conditions spéciales d'hydrolyse de l'ester (XIV), la synthèse de l'acide (XV) est identique à celle de l'acide phénylpyruvique.

II. — Partie expérimentale

a) *Préparation du chlorure d'anisyle.* — Nous avons repris la technique de R. S. Livshits ([35]), mais en utilisant une quantité moindre de $SOCl_2$ *(il est indispensable d'utiliser* $SOCl_2$ *pur, fraîchement distillé sur huile de lin).* Au moyen d'une ampoule à brome, on fait tomber goutte à goutte 60 g. de $SOCl_2$ dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et contenant 70 g. d'alcool anisique, en maintenant la température aux environs de 40°. Une heure après la fin de l'addition de $SOCl_2$, on ajoute 100 cm³ d'éther et laisse reposer à température ambiante 24 heures. Le mélange réactionnel est versé dans l'eau, extrait à l'éther. La couche éthérée est lavée à l'eau, avec CO_3K_2 à 10 o/o, à l'eau, séchée sur SO_4Na_2 anh. On chasse le solvant et distille sous vide : E_4 87°-E_{15} 114°, liquide incolore. Les rendements sont de 90 à 92 o/o de la théorie.

b) *Préparation du cyanure de benzyle* p-*méthoxylé* (XIII). — Nous avons quelque peu modifié la technique de Lee ([36]) : 133 g. du chlorure précédent, en solution dans 130 cm³ d'acétone, sont traités par 90 g. de CNK, dissous dans 130 cm³ d'eau. On agite pendant 4 à 5 heures, en maintenant la température à 60°. Après refroidissement, on verse dans l'eau, extrait à l'éther ; le traitement habituel

([35]) R. S. Livshits, *J. Gen. chem. USSR*, 1947, **17**, 1671-1677.
([36]) J. Lee, *Jubilee Vol. Emile Barrel*, 1946, 264-305.

conduit au nitrile cherché avec un rendement de 90 o/o : E_{18} 156°, liquide légèrement coloré, d'odeur nitrilée faible.

c) *Préparation de l'ester cyané* (XIV) $C_{13}H_{13}O_4N$. — Dans un ballon, muni d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on prépare l'éthylate de sodium par dissolution de 14 g de sodium dans 180 cm³ d'alcool absolu. Après refroidissement en mélange réfrigérant, on verse goutte à goutte le mélange de 96 g. de nitrile (XIII) et de 96 g d'oxalate d'éthyle pur, en agitant à la main. On abandonne 24 heures à température ambiante. Le mélange réactionnel est précipité dans la glace additionnée de ClH : on obtient une huile qui cristallise au bout de quelques minutes en un précipité jaune citron. Après essorage, lavage et séchage, on recristallise, soit dans l'acide acétique dilué 1/1, ou l'alcool dilué, soit encore dans le mélange benzène-éther de pétrole : 135 g. d'ester cyané (Rdt de 85 o/o à partir du nitrile (XIII)). Cristaux jaune pâle, très solubles dans les solvants usuels : F 94°. Coloration noire intense avec Cl_3Fe alcoolique. Soluble dans les alcalis en raison de sa structure énolique, l'ester (XIV) est titrable acidimétriquement : *Poids moléculaire :* PM tr. 248, calc. 247.

d) *Préparation de l'acide* (XV) : $C_{10}H_{10}O_4$. — La technique d'hydrolyse décrite par R. Hemmerlé [1] est inapplicable à l'ester (XIV) : le traitement par SO_4H_2 concentré conduit à une *sulfonation*, favorisée par la présence du groupement OCH_3. D'autre part, la technique d'Erlenmeyer [2], au moyen de SO_4H_2 dilué 1 : 3, nous a conduit à l'isolement d'un produit très stable que nous avons caractérisé comme étant l'*imide* p-*méthoxyphényloxaloacétique* $C_{11}H_9O_4N$ (XVI) : assez soluble dans l'alcool bouillant, elle est presque insoluble à froid dans ce solvant et dans le benzène bouillant. $F_{inst.}$ 274° (alcool), fines aiguilles jaune orangé.

Anal. : Tr. o/o : C, 60,29 ; H, 4,17 ; N, 6,56. — Calc. : C, 60,27 ; H, 4,10 ; N, 6,39.

L'imide donne une intense coloration brune avec Cl_3Fe, et, soluble dans les alcalis, est titrable acidimétriquement : *Poids moléculaire :* PM tr. 218, calc. 219. La stabilité de ce dérivé, qui résiste à 16 heures de chauffage à reflux en milieu acéto-chlorhydrique, est un obstacle dans l'hydrolyse de l'ester (XIV) en l'acide (XV). Nous avons adopté le mode opératoire suivant : 20 g. d'ester (XIV) sont dissous à l'ébullition dans 40 cm³ d'acide acétique ; la solution refroidie jusqu'à son point de recristallisation est versée, en refroidissant, dans 75 cm³ de SO_4H_2 concentré. La solution obtenue est laissée 6 heures à température ambiante. On verse dans 300 cm³ d'eau : précipitation d'un produit jaune, mais aucune décarboxylation ne se

manifeste, même au bout de plusieurs heures. C'est un mélange de composés également solubles dans le bicarbonate, dont l'un, l'acide cherché, donne une coloration vert fugace avec Cl_3Fe, et l'autre une coloration rouge violacé, qui est définitivement celle donnée par le mélange. Par contre, si on porte le tout à l'ébullition, une décarboxylation intense se produit dès le début du chauffage et est totale au bout de 45'. L'acide *p*-méthoxyphénylpyruvique (XV) se rassemble au fond du bécher en fins cristaux (Bougault [7]), en traitant le 2-cyano-phénylpyruvate d'éthyle (I) dans des conditions analogues, a obtenu l'anhydride phényloxymaléique (IV) dont la décarboxylation conduit à l'acide phénylpyruvique. Il est vraisemblable qu'une telle réaction se produit avec le dérivé *p*-méthoxylé). L'acide (XV) est obtenu avec un rendement de 75 à 80 o/o : F 183°. Après recristallisation dans le benzène : $F_{inst.}$ 188°-189° (Dakin ([28]) 190°-192° ; Wheeler ([31]) 185°-186°). *Dosage acidimétrique :* PM tr. 193, calc. 194.

Facilement oxydable à l'air, cet acide doit être conservé soit sous forme de l'ester cyané (XIV) soit sous forme de son sel de sodium. Il donne une coloration vert fugace avec Cl_3Fe alcoolique. Le rendement global en acide (XV), à partir de l'alcool anisique est environ de 56 o/o de la théorie.

D. — Préparation de l'acide *p*-bromophénylpyruvique.

I. — Exposé théorique et bibliographique

Nous n'avons trouvé aucun travail relatif à la préparation de cet acide et lui avons appliqué le processus réactionnel précédemment décrit : condensation du cyanure de benzyle *p*-bromé avec l'oxalate d'éthyle, en milieu alcoolique absolu, en présence d'éthylate de sodium. Le 2-cyano-*p*-bromophénylpyruvate d'éthyle (XVIII) obtenu a été étudié par Opolski ([37]), qui en a examiné les formes desmotropes mais n'en a pas fait l'hydrolyse en l'acide correspondant. Le schéma réactionnel est le suivant :

$$C_6H_5-CH_2Cl \xrightarrow{Br} {}_{(p)}Br-C_6H_4-CH_2Cl \xrightarrow{CNK} {}_{(p)}Br-C_6H_4-CH_2CN$$

(XVII)

$$\xrightarrow{(COOC_2H_5)_2} {}_{(p)}Br-C_6H_4-CH(CN)CO-COOC_2H_5 \rightarrow {}_{(p)}Br-C_6H_4-CH_2CO-COOH$$

(XVIII) (XIX)

([37]) Sr. Opolski, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1916, **49**, 2283.

II. — Partie expérimentale

a) *Préparation du cyanure de benzyle* p-*bromé* (XVII). — 40 g. de chlorure de benzyle *p*-bromé, obtenu selon la technique de Dippy et Williams ([38]), dissous dans 40 cm³ d'acétone, sont traités par 21 g. de CNK, dissous dans 40 cm³ d'eau. On agite mécaniquement pendant 7 heures en maintenant le mélange réactionnel à 60°. On obtient 17 g. de nitrile pur, incolore, non lacrymogène : E_{13} 156°-158°. Rdt : 46 o/o.

b) *Préparation du 2-cyano*-p-*bromophénylpyruvate d'éthyle* (XVIII). — Le mode opératoire décrit p. 454 nous a conduit, avec 70 o/o de rendement, à l'ester cyané (XVIII) : cristaux jaune pâle, solubles dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique : F 143°5 (benzène-éther de pétrole). Intense coloration noire avec Cl_3Fe alcoolique. Soluble dans les alcalis par sa structure énolique, le dosage acidimétrique de cet ester donne : PM tr. 293, calc. 296.

Anal. : Tr. o/o : Br, 27,28. — Calc. : 27,08.

c) *Acide* p-*bromophénylpyruvique* (XIX) $C_9H_7O_3Br$. — La méthode décrite pour l'hydrolyse de l'ester *p*-méthoxylé (XIV) (p. 454), nous a conduit à l'acide (XIX) avec un rendement de 90 o/o à partir de l'ester cyané (XVIII).

Presque totalement insoluble dans le benzène à l'ébullition, l'acide (XIX) recristallise très bien dans le mélange benzène-alcool : paillettes incolores $F_{inst.}$ 198° (sublimation à partir de 190°). *Dosage acidimétrique* : PM tr. 243, calc. 243.

Anal. : Tr. o/o : Br, 32,88. — Calc. : 32,89.

Coloration vert bleu, très stable, avec Cl_3Fe alcoolique.

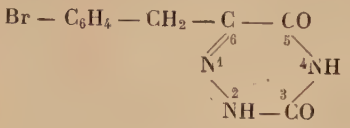
Dérivés caractéristiques de cet acide. — *Semicarbazone*. — $C_{10}H_{10}O_3N_3Br$: fines aiguilles incolores, insolubles dans le benzène et l'alcool : $F_{inst.}$ 298° (alcool) (déc.). Ne donne aucune coloration avec Cl_3Fe. *Dosage acidimétrique* (par retour en raison de l'insolubilité dans l'alcool) : PM tr. 296, calc. 300.

Anal. : Tr. o/o : Br, 26,37. — Calc. : 26,62.

La solution alcaline provenant du dosage acidimétrique, nous a donné après acidification et dilution un dérivé présentant les caractères suivants : très soluble dans l'alcool, ne donne aucune coloration avec Cl_3Fe, $F_{inst.}$ 218° (alcool), sans sublimation. Les faibles quantités

([38]) Dippy et Williams, *J. Chem. Soc.*, 1934, 164.

obtenues ne permettent pas de déterminer s'il s'agit d'un isomère de la semicarbazone ou plus vraisemblablement de la triazine correspondante :



Les conditions de sa formation sont en effet identiques au procédé utilisé par Cattelain ([39]) pour la préparation de certaines triazines.

2.4-dinitrophénylhydrazone : très soluble dans l'alcool, moins dans le benzène, recristallise du mélange benzène-alcool en fines aiguilles jaune pâle : $F_{inst.}$ 209°-210° (déc.). Aucune coloration avec Cl_3Fe alcoolique. *Dosage acidimétrique :* PM tr. 418, calc. 423.

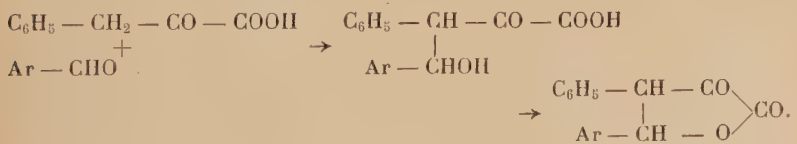
Anal. : Tr. o/o : Br, 18,88. — Calc. : 18,88.

CHAPITRE II

CONDENSATION DES ACIDES PHÉNYLPYRUVIQUES *p*-SUBSTITUÉS AVEC LES ALDÉHYDES AROMATIQUES

A. — Propriétés des oxolactones. Structure et isomérie. Considérations théoriques sur le mécanisme de condensation des acides α-cétoniques avec les composés carbonylés.

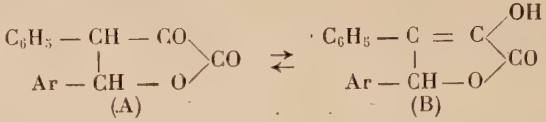
I. Propriétés. — La condensation des aldéhydes aromatiques avec les acides α-cétoniques a été surtout étudiée par Erlenmeyer ([2]), dans le cas de l'acide phénylpyruvique :



Les acides α-cétoniques γ-alcool intermédiaires sont très instables et se cyclisent avec la plus grande facilité en α-oxo-β-phényl butyrolactones γ-substituées, directement obtenues dans ces condensations.

([39]) Cattelain, *Bull. Soc. Chim.*, 1944 (5), **11**, 249.

D'après R. Hemmerlé (1), ces oxolactones présentent le phénomène de la tautomérie allélotrope :

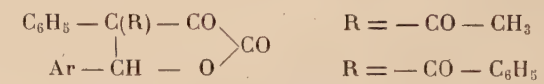


(A) (B)

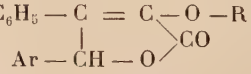
— *La forme* (*A*) rend compte de la formation de semicarbazones : d'une façon générale leur obtention est assez laborieuse et souvent impossible (1).

— *La forme* (*B*), caractérisée par la coloration plus ou moins intense avec Cl_3Fe alcoolique, permet la préparation de dérivés acétylés, benzoylés et méthylés. Ce caractère énolique permet, généralement, le dosage acidimétrique de ces dérivés. L'oxydation par le permanganate de certaines oxolactones a été étudiée par J. Jarousse (3). L'action des alcalis régénère les composants des oxolactones : acide cétonique et aldéhyde. Enfin, chauffées au-dessus de leur point de fusion, les oxolactones donnent naissance aux dérivés stilbéniques correspondants (4) : $C_6H_5 - CH = CH - Ar$.

II. Isomérie. — Certaines oxolactones ont été obtenues par Erlenmeyer (2) sous deux formes isomères : à chacune correspond un dérivé acétylé et benzoylé qui lui est propre. Dans la série des acides phénylpyruviques *p*-substitués, nous avons également mis en évidence quelques cas de cette isomérie. D'après Erlenmeyer, si la forme cétonique (A) à deux atomes de C asymétrique, permet de prévoir l'existence de deux racémiques diastéréoisomères, la forme énolique (B), à un seul atome de C asymétrique, ne peut se trouver que sous la forme d'un seul racémique. Cet auteur a donné à ses oxolactones la configuration cétonique (A), attribuant à l'hydrogène en β des propriétés acides, responsables de la formation des dérivés acétylés et benzoylés :

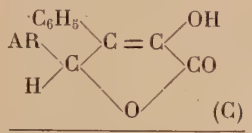


Par la suite, R. Hemmerlé (1) a infirmé cette théorie et propose la structure suivante faisant prévoir une isomérie « cis-trans » :

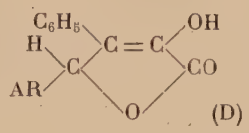


Pour notre part, nous ne considérons pas que cette isomérie, ainsi définie, puisse être envisagée dans le cas présent : dans la forme énolique (B), la cyclisation du pont lactonique définie nettement les

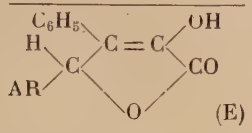
positions relatives des groupements phényl et hydroxyle par rapport à la double liaison. D'autre part, la présence de l'atome de carbone asymétrique dans la forme énolique (B), ne permet pas d'envisager l'existence d'une isomérie alicyclique : types (C) et (D), ces deux structures, déterminées par la position relative du groupement Ar par rapport au plan défini par le cycle pentagonal lactonique, se confondant avec les isomères optiques (C) et (E), qui ne peuvent être isolées sous leur forme optiquement active :



(C)



(D)



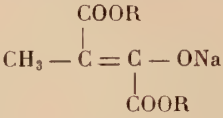
(E)

Enfin, dans un phénomène de tautomérie allélotrope, tel que celui présenté par les oxolactones étudiées, il ne peut être question d'avoir, tout au moins en solution alcoolique, l'une des formes desmotropes à l'état pur. Il est vraisemblable d'admettre que l'on a un mélange des formes énolique et cétonique : le test de la coloration avec Cl_3Fe alcoolique ne peut faire conclure à l'existence de *deux formes énoliques pures* cristallisées : on pourrait admettre que les deux isomères isolés correspondent à la structure cétonique (A) : ce seraient alors les deux racémiques diastéréoisomères d'Erlenmeyer. En solution alcoolique, chaque isomère subirait le phénomène de la tautomérie allélotrope, ce qui expliquerait la coloration donnée par leur solution alcoolique avec Cl_3Fe.

Mais il reste à interpréter l'existence des dérivés méthylés, acétylés et benzoylés. En ce qui concerne les premiers, ils n'ont pas été étudiés par Erlenmeyer et R. Hemmerlé n'en a pas fait une étude systématique. Pour notre part, signalons que dans le cas de l'acide di-(nitrophénylpyruvique) qui a, lui aussi une structure oxolactonique, et pour lequel nous avons trouvé deux isomères (p. 472), nous n'avons obtenu *qu'un seul dérivé méthylé*. Ceci serait en faveur de l'existence de deux formes cétoniques isomères conduisant toutes deux à la même forme énolique, stabilisée à l'état pur dans le dérivé méthylé. Notons toutefois que la facile transformation de nos deux isomères l'un dans l'autre rend cet argument sujet à caution. Pour ce qui est des dérivés benzoylés et acétylés, Erlenmeyer [2] a obtenu un dérivé correspondant à chaque forme d'oxolactone. Seule une étude approfondie de la structure réelle de ces dérivés permettrait

de résoudre la question de leur isomérie. Il pourrait y avoir, par exemple, fixation du radical envisagé, soit sur l'atome de C en β, comme le préconisait Erlenmeyer, soit sur l'oxhydrile énolique.

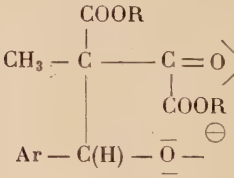
III. Mécanisme de la condensation des acides α-cétoniques avec les dérivés carbonylés. — 1° *Cas de la condensation avec les aldéhydes.* — F. Fleck ([40]) a récemment interprété la condensation, en milieu anhydre, du sel de sodium de l'ester éthoxalylpropionique :



avec les aldéhydes, tels que l'aldéhyde formique, suivant un processus ionique : le sodium serait lié à l'oxygène sous forme d'ion et on aurait l'équilibre suivant entre deux formes mésomères :

Cette dernière forme réagirait avec la forme réactive de l'aldéhyde

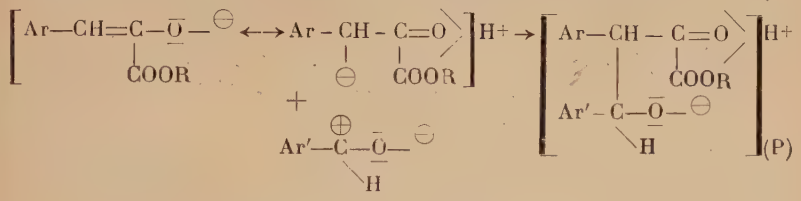
pour donner le complexe suivant :

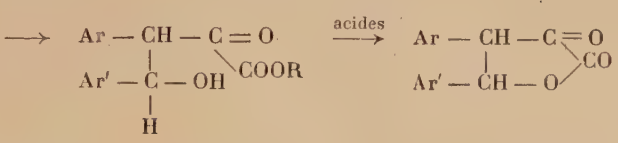


Ce mécanisme ionique infirme le schéma proposé par H. Gault ([41]) d'après lequel on aurait affaire à un composé intermédiaire hydraté, pour lequel la présence de l'hydroxyle énolique *libre* est indispensable. Le schéma proposé par Fleck semble confirmé d'une part, du fait que cette réaction se produit à partir du sel de sodium de l'ester éthoxalylpropionique et, d'autre part, parce que cette même réaction est pratiquement impossible lorsque l'OH énolique est bloqué par le groupement CH_3, dans le cas de l'acide α-méthoxy-crotonique, par exemple : $CH_3 - CH = C(COOH) - OCH_3$, où le processus ionique

([40]) F. Fleck, *Thèse Eidg. Tech. Hochschule*, Zurich, Basel, 1949, Ameba-Druck
([41]) H. Gault, *C. R.*, 1948, 222, 396.

ne peut plus se faire. La condensation des acides phénylpyruviques, substitués ou non, avec les aldéhydes aromatiques, peut également se concevoir par un processus ionique analogue au précédent :





L'acide alcool ainsi formé se lactonise sous l'action des acides minéraux. Dans le cas des acides cétoniques *p*-substitués, à l'effet mésomère vient s'ajouter l'*effet de polarisation induite alternée :* cet effet est favorable à la condensation dans le cas d'un « atome clef » positif, tel que le groupement NO_2. Par contre, pour une substitution par Br ou OCH_3, l'effet induit est contraire à l'effet mésomère, mais ce dernier l'emporte de beaucoup sur le premier : ces condensations sont en effet très accessibles avec ces divers substituants.

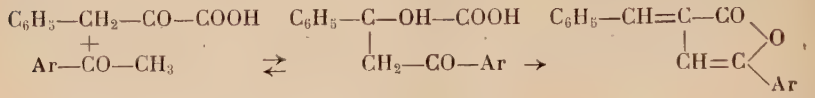
Toutefois, il nous a été impossible de déterminer par quel processus se formaient les α-(nitro-4 phényl) β-aryléthylènes à partir du *p*-nitrophénylpyruvate d'éthyle : nous avons vu que cet ester existe sous deux formes énolisées F 106° et F 120° (p. 450). Une isomérie semblable a été signalée pour le phénylpyruvate d'éthyle par H. Gault et Weick ([8]) qui ont pu caractériser deux formes énoliques et une cétonique de cet ester, mais n'ont trouvé aucun moyen de différencier, dans leurs réactions, les deux formes énoliques, auxquelles ils attribuent le caractère d'isomères cis et trans. Par contre, nos essais de condensation à partir du *p*-nitrophénylpyruvate d'éthyle nous ont donné deux types de produits :

— les α-oxo-β-(nitro-4 phényl) butyrolactones γ-substituées attendues, à partir de la forme F 106° ;

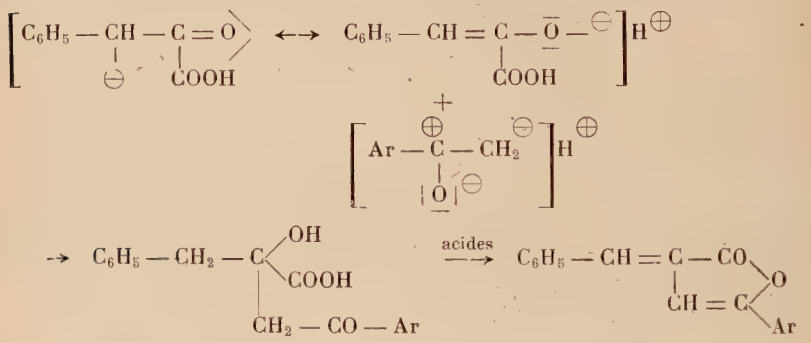
— les α-(nitro-4 phényl) β aryléthylènes correspondants, à partir de la forme F 120°.

Quelle que soit la forme du *p*-nitrophénylpyruvate d'éthyle considérée, le mécanisme ionique envisagé conduit, théoriquement, aux oxolactones et non aux dérivés stilbéniques ; dans le complexe ionique (P) intermédiaire, la position du groupement carboxyle est indéterminée du fait de la libre rotation.

2° *Cas de la condensation avec les cétones.* — Le comportement des acides α-cétoniques vis-à-vis des cétones aromatiques du type $Ar-CO-CH_3$, a été envisagé par P. Cordier [5] [6] dont les études ont abouti à l'obtention de dérivés du type :



Le premier stade de cette réaction, conduisant à l'acide alcool cétonique, stable, se fait en milieu alcalin, à froid. Cette réaction est réversible, puisque le traitement alcalin de cet acide régénère l'acide cétonique et la cétone de départ. Le processus ionique précédemment exposé peut rendre compte de la formation de l'acide alcool cétonique :



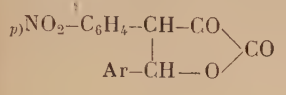
Le deuxième stade de la réaction conduisant à la lactone éthylénique se fait sous l'influence de ClH, par double déshydratation. N'ayant pas étudié cette classe de composés, nous ne nous étendrons pas sur leurs propriétés.

B. — Condensation des aldéhydes aromatiques avec l'acide *p*-nitrophénylpyruvique et son ester éthylique.

Si la condensation de l'acide *o*-nitrophénylpyruvique et de son ester avec l'aldéhyde benzoïque a été étudiée par Erlenmeyer [2] et Wislicenus [18], aucun travail n'a été fait à partir de l'acide *p*-correspondant. Quelle que soit la technique utilisée, ClH gazeux pour Erlenmeyer, pipéridine pour Wislicenus, la condensation de l'ester éthylique de l'acide considéré et de l'aldéhyde benzoïque conduisait à l'α-oxo-β-(nitro-2 phényl)-γ-phénylbutyrolactone.

Le mode opératoire décrit dans la partie expérimentale permet l'obtention immédiate :

— soit des α-oxo-β-(nitro-4 phényl) butyrolactones γ-substituées, avec des rendements de 50-60 o/o, à partir de l'ester F 106°, en utilisant la potasse alcoolique comme agent de condensation :

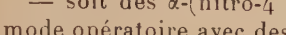


(XX) Ar=C_6H_5– (XXIII) Ar=$C_{10}H_{7\alpha}$–

(XXI) Ar=C_6H_4–OCH_3

(XXII) Ar=C_6H_5–CH=CH– (XXIV) Ar=

— soit des α-(nitro-4 phényl) β-aryléthylènes, suivant le même mode opératoire avec des rendements de 50-60 o/o, à partir de l'ester F 120°.



(XXV) R=C_6H_5— (XXVII) R=$C_{10}H_{7\alpha}$–

(XXVI) R=C_6H_4—OCH_3 (XXVIII) R=

Cette méthode présente un réel intérêt dans la synthèse de ces dérivés stilbéniques, d'obtention immédiate, du fait du peu de réactivité du *p*-nitrotoluène avec les aldéhydes aromatiques [42][43][44][45]. Les dérivés (XXV) et (XXVI) sont identiques à ceux décrits par Pfeiffer [46], obtenus par condensation de l'acide *p*-nitrophénylacétique avec les aldéhydes correspondants, sous l'action de la pipéridine à 150°. Les dérivés (XXVII) et (XXVIII) ne sont pas signalés dans la bibliographie. L'ester F 120°, traité au reflux, en milieu acéto-chlorhydrique, avec la quantité équimoléculaire d'aldéhyde, conduit aux dérivés (XX) et (XXI); de même l'ester F 106°, traité dans ces conditions, ou par la pipéridine. Tous les essais effectués en milieu alcalin à partir de l'acide cétonique ont échoué.

Partie expérimentale

L'ester (XI) est dissous, après un léger chauffage, dans l'alcool (20 cm³ pour 1 g. d'ester), avec une quantité équimoléculaire d'aldéhyde. A la solution alcoolique refroidie on ajoute quelques gouttes de KOH alcoolique : coloration rouge violacé intense et début de cristallisation au bout de quelques minutes (temps variable selon

---

[42] Skraup et Böhm, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1926, 59, 1013.
[43] Ullmann et Gschwind, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1908, 41, 2292.
[44] Chardonnens et Heinrich, *Helv. chim. Acta*, 1939, 222, 1471.
[45] Dippy et coll., *J. Chem. Soc. Ind.*, 1937, 56, 396.
[46] Pfeiffer, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1911, 44, 1107; 1915, 48, 1793.

l'aldéhyde considéré). Au bout d'une heure, on essore, traite le précipité par ClH dilué 1 : 1 et recristallise dans le solvant approprié. En milieu acéto-chlorhydrique, le mode opératoire est le suivant : le mélange équimoléculaire de l'aldéhyde et de l'ester (XI) est porté au reflux 3-4 heures avec le mélange acéto-chlorhydrique (10 cm^3 CH_3COOH/4 cm^3 ClH/1 g. d'ester). La lactone commence à précipiter au bout de 30′ et on traite comme précédemment. Nous n'avons pu isoler les acides alcools intermédiaires particulièrement instables.

Description des produits obtenus : (XX). *α-oxo-β-(nitro-4 phényl) γ-phénylbutyrolactone* $C_{16}H_{11}O_5N$. — Peu soluble dans l'alcool : $F_{inst.}$ 236° (alcool), cristaux jaune pâle. Coloration vert brun avec Cl_3Fe alcoolique. Soluble dans la soude diluée. *Dosage acidimétrique :* PM tr. 302, cal. 297.

Analyse : Tr. o/o : C, 64,52 ; H, 3,62 ; N, 4,53. — Calc. : C, 64,64 ; H, 3,69 ; N, 4,71.

Semicarbazone. — Tous les essais de synthèse ont échoué, de même que pour toutes les oxolactones de ce type.

Dérivé méthylé. — La lactone (XX), dissoute dans la soude N/10, est additionnée de quelques gouttes de sulfate neutre de méthyle. On agite, ajoute un peu de soude puis de sulfate. On obtient une huile qui, après décantation de la couche acide, cristallise par addition d'alcool. On obtient le dérivé de la fonction énol, très soluble dans l'alcool : fines aiguilles incolores F 124°. Insoluble dans la soude à froid, il ne donne aucune coloration avec Cl_3Fe. Nous n'avons isolé qu'un seul dérivé méthylé.

Anal. : Tr. o/o : C, 64,98 ; H, 4,10 ; N, 4,49. — Calc. : C, 64,63 ; H, 4,18 ; N, 4,50.

— (XXI). *α-oxo-β-(nitro-4 phényl)-γ-(méthoxy-4′ phényl) butyrolactone :* $C_{17}H_{13}O_6N$. — Très peu soluble dans le benzène et l'alcool, la lactone (XXI) cristallise dans ce solvant en fins cristaux jaune clair : $F_{inst.}$ 271-272° (déc.). Colore Cl_3Fe en brun. Soluble dans les alcalis dilués, le *dosage* donne le résultat suivant : PM tr. 326, calc. 327.

— (XXII). *α-oxo-β-(nitro-4 phényl)-γ-styrylbutyrolactone :* $C_{18}H_{13}O_5N$. — Fins cristaux incolores, très peu solubles dans l'alcool : $F_{inst.}$ 207°-208° (déc.). Colore Cl_3Fe en brun rouge.

Poids moléculaire par acidimétrie : PM tr. 320, calc. 323.

— (XXIII). *α-oxo-β-(nitro-4 phényl)-γ-(naphtyl-1′) butyrolactone :* $C_{21}H_{13}O_5N$. — Nous avons isolé deux dérivés isomères : l'un, assez soluble dans l'alcool : cristaux jaune pâle : $F_{inst.}$ 215° (déc.) ; l'autre, beaucoup moins soluble : cristaux jaune pâle : $F_{inst.}$ 223° (déc.).

Ces deux produits ont des propriétés identiques : ils colorent Cl_3Fe en brun, et sont solubles dans les alcalis dilués. *Dosage acidimétrique :* PM. tr. 343 (pour chaque dérivé), calc. 347.

— (XXIV). *α-oxo-β-(nitro-4 phényl)-γ-furfuryl butyrolactone :* $C_{14}H_9O_6N$. — Cristaux jaune pâle, très solubles dans l'alcool, peu dans le benzène. Coloration brune avec Cl_3Fe : $F_{inst.}$ 201° (déc.). *Dosage acidimétrique :* PM tr. 290, calc. 287.

— (XXV). *Nitro-4 stilbène.* — Peu soluble dans l'alcool, il cristallise en fines aiguilles jaune clair : F 157° (Pfeiffer ([45]) F 155°).

Anal. : Tr. o/o : C, 74,68 ; H, 4,82 ; N, 6,02. — Calc. : C, 74,66 ; H, 4,88 ; N, 6,26.

— (XXVI). *Nitro-4 méthoxy-4' stilbène.* — Fines aiguilles jaune d'or : F 134° (alcool) (Pfeiffer ([45]) F 134°).

Anal. : Tr. o/o : C, 70,71 ; H, 5,10 ; N, 5,52. — Calc. : C, 70,59 ; H, 5,09 ; N, 5,49.

— (XXVII). *α-(nitro-4 phényl)-β-(naphtyl-1') éthylène :* $C_{18}H_{13}O_2N$. — Très peu soluble dans l'alcool, cristaux jaune verdâtre : F 185°.

Anal. : Tr. o/o : C, 78,05 ; H, 4,70 ; N, 5,22. — Calc. : C, 78,54 ; H, 4,73 ; N, 5,10.

— (XXVIII). *α-(nitro-4 phényl)-β-furfuryléthylène :* $C_{12}H_9O_3N$. — Cristaux jaune orangé, très solubles dans l'alcool et le benzène : F 131° (alcool).

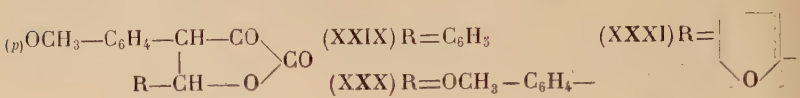
Anal. : Tr. o/o : C, 67,16 ; H, 4,21 ; N, 6,54. — Calc. : C, 66,98 ; H, 4,18 ; N, 6,51.

Nous n'avons pu obtenir de dérivé correspondant à l'aldéhyde cinnamique, par suite de résinification.

C. — Condensation des aldéhydes aromatiques avec l'acide *p*-méthoxyphénylpyruvique ou ses esters.

La condensation de l'acide *p*-méthoxyphénylpyruvique (XV) avec les aldéhydes aromatiques a été seulement envisagée par Erlenmeyer ([27]), en ce qui concerne la préparation, sous l'influence de ClH concentré, de l'α-oxo-β-(méthoxy-4 phényl)-γ-phénylbutyrolactone, dérivé pour lequel il ne signale pas d'isomérie. Nous avons étudié le comportement, vis-à-vis de certains aldéhydes aromatiques : I, du 2-cyano-*p*-méthoxy-phénylpyruvate d'éthyle ; II, de l'acide (XV) lui-même ; III, des esters éthylique et méthylique de cet acide, pour

lesquels nous n'avons pu mettre en évidence de formes isomères, contrairement au dérivé *p*-nitré correspondant. Les essais I et II ont été effectués en milieu acéto-chlorhydrique, les essais III sous l'action de KOH alcoolique. Nous avons obtenu dans tous les cas des oxolactones de formule générale :

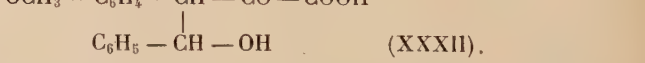


Dans aucune de ces condensations nous n'avons isolé de dérivés stilbéniques.

Partie expérimentale

1. Condensation a partir du 2-cyano-*p*-méthoxyphényl pyruvate d'éthyle (XIV). — Le mélange équimoléculaire d'ester cyané et d'aldéhyde est traité un minimum de 9 heures par chauffage au reflux en milieu acétochlorhydrique (10 cm³ CH_3 — COOH ; 4 cm³, ClH; 2 g. d'ester (XIV)). Un temps de chauffage inférieur à 9 heures conduit à l'isolement d'imide (XVI) (p. 454). Après refroidissement, on essore éventuellement le précipité formé, constitué presque exclusivement d'imide. Le filtrat est précipité par l'eau en une huile qui cristallise au bout de quelques minutes. Le produit est recristallisé après essorage et lavage. Ce mode opératoire, appliqué aux aldéhydes cinnamique, α-naphtoïque et au furfurol, n'a conduit qu'à une résinification totale du mélange réactionnel.

Description des corps obtenus. — (XXIX). *α-oxo-β-(méthoxy-4 phényl)-γ-phénylbutyrolactone :* $C_{17}H_{14}O_4$ (Erlenmeyer indique F 180°). — Tous nos essais conduisent à un dérivé cristallisant du mélange benzène-éther de pétrole en flocons incolores F 170°, donnant une coloration vert intense avec Cl_3Fe, insoluble dans le bicarbonate et très soluble dans la soude diluée. *Dosage acidimétrique :* les dosages directs donnent des résultats variables, valeur moyenne : 305 (cal. 282). Par contre, le dosage par retour, après ébullition au bain-marie, 60′ avec un excès de soude N/10, conduit à PM tr. 285. Dans le dosage direct, c'est l'acidité due à la fonction énolique qui est en cause ; dans le dosage indirect, il y a ouverture du pont lactonique avec formation du sel de sodium de *l'acide alcool* (XXXII) $C_{17}H_{16}O_5$:



(XXXII).

Par acidification ménagée de la solution alcaline résultant du

dosage par retour de la lactone (XXIX), et dilution, on obtient, au bout de 24 heures, de longues aiguilles incolores que nous avons identifiées comme l'acide alcool (XXXII) : ce dérivé ne donne aucune coloration avec Cl_3Fe alcoolique mais cette coloration (verte) apparaît progressivement par simple chauffage de la solution alcoolique. Il est rapidement soluble avec effervescence dans CO_3HNa. *Dosage acidimétrique :* PM tr. 296, calc. 300, F 83°.

L'obtention de cet acide prouve la structure oxolactonique de notre composé F 170° (XXIX), qui est confirmée, par sa transformation, sous l'action de la chaleur en un autre dérivé isomère F 180°, analogue à la lactone décrite par Erlenmeyer : un échantillon de la lactone F 170°, porté progressivement, au bain d'huile, à une température voisine de 170°, ne fond plus à 170° mais à 180°. Le produit ainsi obtenu est recristallisé dans le benzène-éther de pétrole : F 180°, coloration verte avec Cl_3Fe, soluble dans les alcalis dilués. Le dosage acidimétrique direct donne immédiatement le poids moléculaire attendu : PM tr. 282, calc. 282.

La lactone (XXIX) existe donc sous deux formes isomères : F 170°, titrable indirectement, transformable par la chaleur en F 180°, directement titrable. L'acide alcool (XXXII) F 83° intermédiaire, particulièrement instable à la chaleur a pu être isolé.

(XXX). *α-oxo-β.γ-(méthoxy-4 phényl)-butyrolactone :* $C_{18}H_{16}O_5$. — Le produit brut de la condensation de l'acide cétonique (XV) avec l'aldéhyde anisique recristallise du benzène en flocons incolores, ayant les propriétés suivantes : coloration verte avec Cl_3Fe alcoolique. $F_{inst.}$ 106° (pris par projection sur le bloc Maquenne) ; le produit se resolidifie aussitôt sur le bloc et fond définitivement à 176°. Ce point de fusion, pris au tube capillaire avec chauffage progressif est de 176°, sans aucune modification à 106°. Un échantillon du dérivé F 106° porté, par chauffage au bain d'huile, à 110°-115°, et recristallisé, fond alors à 176°. De même que dans le cas précédent, nous obtenons deux dérivés (XXX) : F 106°, dont le dosage acidimétrique direct donne des valeurs oscillant autour de 336 (PM calc. 312), et le dosage par retour conduit à un poids moléculaire de 316.

Anal. : Tr. o/o : C, 69,30 ; H, 5,13. — Calc. : C, 69,23 ; H, 5,12.

L'autre dérivé F 176°, de propriétés identiques au précédent est directement titrable : PM tr. 313.

Anal. : Tr. o/o : C, 68,91 ; H, 5,19. — Calc. : C, 69,23 ; H, 5,12.

La lactone (XXX) existe donc sous deux formes isomères : F 106°, titrable indirectement, transformable par la chaleur en F 176°, directement titrable. Nous n'avons pu isoler l'acide alcool correspondant.

II. Condensation a partir de l'acide *p*-méthoxyphénylpyruvique. — Le mode opératoire utilisé pour la condensation des aldéhydes avec l'acide *p*-méthoxyphénylpyruvique est identique à celui décrit pour les condensations de ces mêmes aldéhydes avec le 2-cyano-*p*-méthoxyphénylpyruvate d'éthyle. Seul le temps de chauffage peut être réduit à 2 heures, puisque dans ce cas il n'y a pas formation du dérivé imidé intermédiaire (XVI). Les résultats obtenus, avec les aldéhydes benzoïque et anisique sont identiques aux précédents. Avec l'aldéhyde cinnamique et le furfurol nous n'obtenons que des résines.

III. — Condensation des esters méthylique et éthylique de l'acide *p*-méthoxyphénylpyruvique avec les aldéhydes. — Comparativement aux résultats obtenus dans le domaine de l'ester *p*-nitrophénylpyruvique, nous avons cherché à déterminer si cette condensation conduisait à des composés lactoniques et stilbéniques.

a) *Préparation de ces esters.* — Le mélange de 10 g. d'acide cétonique (XV), 40 cm³ d'alcool éthylique (ou méthylique) absolu, 3 cm³ de SO_4H_2 concentré, est porté 2 heures à l'ébullition. Après refroidissement, on verse dans l'eau : une huile précipite qui cristallise aussitôt. Le produit essoré est recristallisé dans l'alcool dilué :

p-*méthoxyphénylpyruvate de méthyle* (XXXIII) : $C_{11}H_{12}O_4$. — Obtenu avec un rendement de 80 o/o ; très soluble dans l'alcool et le benzène, il a tendance à recristalliser pâteux : F 94°. Sa solution alcoolique donne avec Cl_3Fe une coloration noir intense. Soluble dans la soude, insoluble dans le bicarbonate, le dosage acidimétrique, après hydrolyse, donne le résultat suivant : PM tr. 204, calc. 208. Cet ester, de même que l'ester éthylique correspondant, est très instable : au bout de 3 heures, la liquéfaction des cristaux commence et est totale au bout de 24 heures : formation d'aldéhyde anisique d'odeur caractéristique.

p-*méthoxyphénylpyruvate d'éthyle* (XXXIV) : $C_{12}H_{14}O_4$: F 68°. — Il est encore plus difficile à recristalliser que l'ester précédent et présente les mêmes propriétés. Notre étude portera principalement sur l'ester méthylique plus facilement accessible à l'état pur.

Nous n'avons pu isoler qu'une seule forme de ces esters.

b) *Condensation avec les aldéhydes aromatiques.* — Le mélange équimoléculaire de l'aldéhyde considéré et de l'ester, en solution alcoolique, est additionné de quelques gouttes de potasse alcoolique. Après un repos de 24 heures, il n'y a aucune précipitation. On acidifie la solution par ClH dilué. L'huile obtenue cristallise au bout de 24 heures. On essore, recristallise après lavages.

DESCRIPTION DES PRODUITS OBTENUS : (XXIX). *α-oxo-β-(p-méthoxyphényl)-γ-phényl butyrolactone.* — On obtient la lactone déjà décrite F 170°.

(XXX). *α-oxo-β γ-(p-méthoxyphényl) butyrolactone.* — On obtient la lactone F 176°, déjà décrite.

(XXXI). *α-oxo-β-(p-méthoxyphényl)-γ-furfuryl butyrolactone :* $C_{15}H_{12}O_5$: F 181° (benzène), fines aiguilles incolores brillantes, assez solubles dans le benzène. Sa solution alcoolique donne une coloration verte avec Cl_3Fe. Soluble dans les alcalis dilués, le dérivé est titrable directement : PM tr. 268, calc. 272. Nous n'avons isolé qu'un seul dérivé.

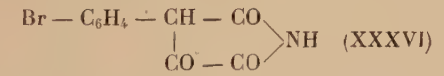
La même étude, entreprise aux dépens de l'aldéhyde cinnamique a conduit à l'isolement, non pas d'une oxolactone mais du produit de condensation de l'acide *p*-méthoxyphénylpyruvique sur lui-même (p. 475).

D. — Condensation des aldéhydes aromatiques avec l'acide *p*-bromophénylpyruvique.

Le comportement de cet acide, dans les réactions considérées, est identique à celui de l'acide *p*-méthoxylé. Nous ne préciserons donc qu'un exemple des principaux types de réactions.

I. — CONDENSATION DU 2-CYANO-*p*-BROMOPHÉNYLPYRUVATE D'ÉTHYLE AVEC L'ALDÉHYDE ANISIQUE. — Le mélange équimoléculaire de l'ester cyané et de l'aldéhyde anisique est traité, en milieu acéto-chlorhydrique, 90′ à l'ébullition. Ce temps de chauffage n'a pas été suffisant pour nous permettre d'isoler la lactone attendue.

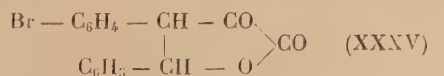
Nous avons obtenu un dérivé azoté dont les propriétés correspondent à la structure imidée suivante (XXXVI) $C_{10}H_6O_3NBr$:



(XXXVI)

Coloration brun noir intense avec Cl_3Fe alcoolique. Soluble dans les alcalis, le *dosage acidimétrique* donne : PM tr. 262, calc. 268. Assez soluble dans l'alcool : $F_{inst.}$ 232-233.

II. — CONDENSATION DE L'ACIDE *p*-BROMOPHÉNYLPYRUVIQUE AVEC L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE : (XXXV). *α-oxo-β-(p-bromophényl)-γ-phényl-butyrolactone :* $C_{16}H_{11}O_3Br$:



(XXXV)

La condensation du mélange équimoléculaire de l'acide et de l'aldéhyde considéré, en milieu acétochlorhydrique conduit, avec un rendement de 40 o/o, à l'oxolactone (XXXV) : fins cristaux incolores, $F_{inst.}$ 212° (déc.) (benzène). Sa solution alcoolique donne, avec Cl_3Fe, une coloration vert olive. Soluble dans la soude diluée, le *dosage acidimétrique* donne les résultats suivants : PM tr. 331, calc. 331.

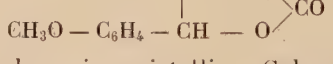
Anal. : Tr. o/o : Br, 24,44. — Calc. : 24,12.

III. — Cas de la condensation de l'ester méthylique de l'acide *p*-bromophénylpyruvique avec l'aldéhyde anisique. — a) p-*bromophénylpyruvate de méthyle* (XXXVII) : $C_{10}H_9O_3Br$:

$$Br - C_6H_4 - CH_2 - CO - COOCH_3.$$

Cet ester obtenu de façon analogue à l'ester *p*-méthoxylé correspondant (p. 468) est assez stable et par cette propriété se rapprocherait du *p*-nitrophénylpyruvate d'éthyle. Il recristallise bien de l'alcool où il est peu soluble à froid : F 132°5. Coloration noir intense avec Cl_3Fe. Par hydrolyse alcaline (conduisant à l'acide correspondant F 198°) nous en avons déterminé le *poids moléculaire* : PM tr. 250, calc. 257.

b) *α-oxo-β-(p-bromophényl)-γ-(p-méthoxyphényl) butyrolactone* (XXXVII) : $C_{17}H_{13}O_4Br$:



F 201° (benzène) poudre microcristalline. Coloration vert olive avec Cl_3Fe. Très soluble dans les alcalis dilués : PM tr. 361, calc. 361.

Nous n'avons isolé ni d'oxolactones isomères, ni deux types énoliques d'ester *p*-bromophénylpyruvique, ni de dérivés stilbéniques.

CHAPITRE III

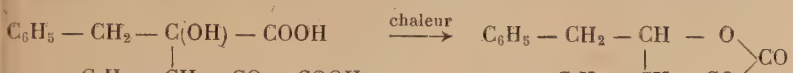
ACIDES DI-(PHÉNYLPYRUVIQUES)*p-p'*-DISUBSTITUÉS

A. — Acide di-(phénylpyruvique).

L'aldolisation des acides α-cétoniques a été étudiée en série aliphatique ([47]) et en série aromatique ([48]) ([1]) ([3]). Nous rappelons quelques résultats obtenus dans le domaine de l'acide di-(phénylpyruvique) ([1]) ([3]) :

([47]) H Gault, *C. R.*, 1911,153, 107.
([48]) Bougault, *J. Pharm. chim.*, 1912 [7], 6, 340.

R. Hemmerlé (1), obtenant pour la première fois, par condensation de l'acide phénylpyruvique sur lui-même en milieu alcalin, l'acide di-(phénylpyruvique), lui a attribué la structure suivante :



Cette structure rend compte des faits suivants :

1° Titré acidimétriquement, en présence de phénolphtaléine, il se comporte comme un diacide : PM tr. 328, calc. 328.

2° Par chauffage en milieu aqueux, il conduit à l'α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone.

3° Par condensation des esters de l'acide phénylpyruvique sur eux-mêmes, on obtient les esters de l'acide α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique qui constitueraient le premier stade de la préparation de l'acide di-(phénylpyruvique) (1) :

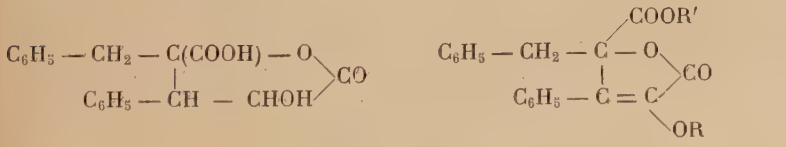
J. Jarousse (3) a démontré par la suite que la véritable structure de cet acide était celle de l'acide α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique ci-dessus, R = H, et cet auteur admet que les propriétés de l'acide di-(phénylpyruvique) résultent d'un équilibre entre trois formes de cet acide :

Forme monoacide lactonique cétonique (ci-dessus R = H). — Cette structure rend compte :

— de la facile transformation, par décarboxylation, en α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone ;

— de l'existence des esters R = CH_3 et R = C_2H_5 ;

— enfin, de l'obtention, par hydrogénation par l'amalgame de sodium, d'un monoacide lactonique de formule :



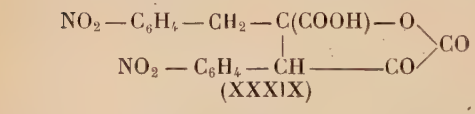
Forme monoacide lactonique énolique. — Cette structure (ci-dessus R = H R′ = H) est mise en évidence par la coloration présentée par l'acide di-(phénylpyruvique), en solution alcoolique concentrée, avec Cl_3Fe. Le sulfate neutre de méthyle donne l'ester de la fonction énol : R = R′ = CH_3.

Forme diacide. — C'est la structure admise par R. Hemmerlé (1). Si le titrage acidimétrique, en présence de phénolphtaléine correspond à un diacide (1), le titrage en présence de rouge de méthyle correspond à la formule monoacide lactonique proposée par J. Jarousse. L'acide di-(phénylpyruvique) peut donc se comporter dans certains cas comme un diacide, le groupement énolique lactonique ne pouvant être responsable de la deuxième acidité constatée. Le pont lactonique est vraisemblablement très mobile et s'ouvre sous l'influence des acides dilués. Cette forme diacide est stabilisée dans le dérivé diméthylé (sur les deux carboxyles) obtenu par action de ICH_3. D'après J. Jarousse, l'obtention de l'acide di-(phénylpyruvique) se fait avec des rendements faibles et variables, à partir du phénylpyruvate de méthyle, traité en milieu aqueux bicarbonaté et à l'ébullition 30′ : la saponification de l'ester obtenu conduit à l'acide cherché (ou à des acides phénylbenzylsucciniques isomères, suivant les conditions de l'hydrolyse (3)).

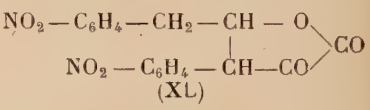
B. — Acide di-(*p*-nitrophénylpyruvique).

Au cours de recherches sur la condensation du *p*-nitrophénylpyruvate d'éthyle avec les cétones aromatiques, sous l'influence de la potasse alcoolique, nous avons obtenu, au lieu des acides alcools cétoniques attendus, l'acide di-(*p*-nitrophénylpyruvique) non encore signalé. Cet acide se forme à partir de l'ester *p*-nitrophénylpyruvique (XI) (F 120°), traité dans des conditions analogues à nos essais de condensation avec les cétones.

L'étude des propriétés de cet acide di-(*p*-nitrophénylpyruvique) nous a conduit à lui donner la structure suivante :



(XXXIX)



(XL)

Nous avons isolé deux formes répondant à cette structure (XXXIX) : (A) F 135°, se transformant sous l'action de la chaleur en (B) F 193°.

Par traitement prolongé de l'ester *p*-nitrophénylpyruvique (XI) ou de l'acide (XXXIX), en milieu acétique, nous avons isolé l'α-oxo-β-(*p*-nitrophényl)-γ-(*p*-nitrobenzyl) butyrolactone (XL). Cette dernière, sous l'action des alcalis ou de la chaleur, dégage une forte odeur de *p*-nitrotoluène. Contrairement à l'acide di-(phénylpyruvique), le dosage acidimétrique des formes (A) et (B), en présence de phénolphtaléine, correspond à la structure monoacide lactonique (XXXIX). Le dosage indirect, après chauffage avec un excès de soude N/10, indique une consommation de 2 molécules de soude

pour 1 molécule de lactone (XXXIX) : il y a ouverture du pont lactonique avec formation du sel de sodium du diacide, dont l'isolement a été impossible. Ceci indique que la substitution par le groupement NO_2 a eu pour effet de stabiliser le pont lactonique qui nécessite, pour sa rupture, un chauffage à 100° en présence d'un excès de soude, alors que cette rupture se produisait, en série non substituée, à froid, au cours du dosage même.

La substitution favorise également la formation d'acides di-(*p*-nitrophénylpyruviques) isomères, de structure oxolactonique et tous deux énolisables.

Partie expérimentale

a) *Préparation de l'acide di-*(p-*nitrophénylpyruvique*). — Les techniques des auteurs précédents [1], [3] faisant appel à des solutions alcalines concentrées sont incompatibles avec la présence du groupement NO_2.

Nous avons appliqué le même mode opératoire décrit pour la condensation de l'ester *p*-nitrophénylpyruvique (XI) avec les aldéhydes : l'ester (XI), en solution alcoolique, est additionné de quelques gouttes de KOH alcoolique ; la solution devient rouge foncé, et est abandonnée à température ambiante une huitaine de jours. On acidifie avec ClH dilué : une huile précipite aussitôt qui cristallise au bout de 24 heures. Le traitement du précipité, essoré par l'éther, permet d'isoler une fraction soluble dans l'éther, d'un résidu insoluble. Ce dernier, recristallisé dans le benzène, est constitué par la forme (B) F 193° de l'acide (XXXIX). La solution éthérée est extraite au bicarbonate. Les extraits alcalins sont acidifiés et le précipité obtenu est recristallisé dans le benzène : c'est la forme (A) F 135° de l'acide (XXXIX), obtenue en grande majorité. Le rendement global en acide di-(*p*-nitrophénylpyruvique) est de 40-45 o/o.

b) *Caractérisation des deux formes de l'acide* (XXXIX) : $C_{18}H_{12}O_9N_2$. — Les deux formes recristallisent du benzène (additionné de quelques gouttes d'alcool) en cristaux incolores. Leurs solutions alcooliques concentrées donnent une coloration brune avec Cl_3Fe, rouge foncé par transparence. Elles sont solubles dans le bicarbonate de sodium mais sans grande effervescence et rapidement solubles dans les alcalis dilués. *Dosage acidimétrique :* de la forme (A) F 135°, indicateur : phénolphtaléine ; *par dosage direct*, résultats variables donnant un poids moléculaire voisin de 419 (calc. 400), calculé pour un monoacide ; *par dosage indirect*, par traitement 10′ au bain-marie à l'ébullition avec un excès de soude N/40 : PM tr. 406, calculé pour un diacide.

— de la forme (B) F 193° : les dosages direct ou indirect donnent respectivement les valeurs suivantes 394 et 406 (calc. 400). Ces dosages sont assez délicats en raison de la forte coloration jaune des solutions alcooliques de l'acide di-(*p*-nitrophénylpyruvique).

Etude des points de fusion. — (A) : $F_{inst.}$ 135° (sur bloc Maquenne) avec resolidification immédiate en un produit qui fond vers 190°. Un échantillon, placé sur le bloc à une température inférieure à 100°, aura un point de fusion de 193°, sans modification à 135°. Cette transformation de (A) en (B) se réalise à l'étuve à 100°. — (B) : $F_{inst.}$ 193°. Le produit, insoluble dans l'éther issu de la condensation, est identique au produit de transformation de (A) par la chaleur (Le point de fusion mélangé avec l'acide *p*-nitrophénylpyruvique F 194° présente un abaissement notable).

Anal. (sur un échantillon de (B) provenant de la transformation de (A)) : Tr. o/o : C, 54,73 ; H, 3,25 ; N, 7,20. — Calc. : C, 54,00 ; H, 3,00 ; N, 7,00.

c) *Action de la chaleur sur l'acide* (XXXIX) : *α-oxo-β-(p-nitrophényl)-γ-(p-nitrobenzyl) butyrolactone* : $C_{17}H_{12}O_7N_2$ (XL). — Obtenue par chauffage, 24 heures, en milieu acéto-chlorhydrique de l'acide di-(*p*-nitrophénylpyruvique).

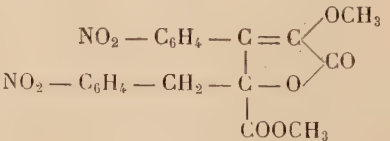
Fines aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), $F_{inst.}$ 235°. Ne donne une coloration avec Cl_3Fe qu'après chauffage de la solution alcoolique, ou au bout de quelques jours de préparation. De même, la lactone (XL) ne présente de caractère acide qu'après une ébullition de quelques minutes de sa solution alcoolique : PM tr. 354, calc. 356.

Ces propriétés permettent de supposer que ce dérivé s'obtient d'abord sous forme cétonique et que l'équilibre céto-énolique se déplace vers la forme énolique, en fonction du temps et sous l'action de la chaleur.

Anal. : Tr. o/o : C, 57,30 ; H, 3,38 ; N, 7,99. — Calc. : C, 57,30 ; H, 3,37 ; N, 7,87.

Un chauffage *très prolongé*, en milieu acéto-chlorhydrique, de l'ester *p*-nitrophénylpyruvique, conduit aussi à la lactone (XL).

d) *Dérivé méthylé de l'acide di-(p-nitrophénylpyruvique)* $C_{20}H_{16}O_9N_2$ (XLI). — L'action du sulfate neutre de méthyle, en milieu alcalin sur chacune des formes isomères de l'acide (XXXIX), nous conduit à un seul dérivé méthylé (XLI) :



(XLI)

Le mode opératoire décrit pour la préparation du dérivé méthylé de la lactone (XX) (p. 464) nous donne une huile qui cristallise au bout de 24 heures. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole : F 173°. Très soluble dans l'alcool et le benzène. Insoluble dans les alcalis à froid ; ne donne aucune coloration avec Cl_3Fe alcoolique.

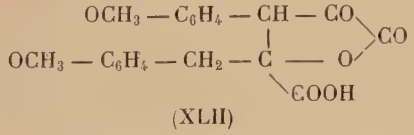
Le dosage, par hydrolyse en milieu alcoolique, 10′ au bain-marie à l'ébullition, avec un excès de soude N/10, donne un poids moléculaire de 425 (calc. 428).

Anal. : Tr. o/o : N, 6,32. — Calc. : N, 6,54.

Les formes (A) F 135° et (B) F 193° conduisent au même dérivé méthylé (XLI) F 173°. Mais la facile transformation de ces formes l'une dans l'autre ne permet pas de conclure de façon certaine à l'existence d'un *seul dérivé méthylé*.

C. — Acide di-(*p*-méthoxyphénylpyruvique).

Au cours de recherches sur la condensation de l'acide *p*-méthoxyphénylpyruvique (XV) avec l'aldéhyde cinnamique, nous avons isolé, non pas l'α-oxo-β-(*p*-méthoxyphényl)-γ-styryl butyrolactone attendue, mais l'acide di-(*p*-méthoxyphénylpyruvique). Nous avons également obtenu cet acide par condensation sur lui-même de l'ester méthylique de l'acide (XV). Mais, contrairement au cas de l'acide di-(*p*-nitrophénylpyruvique), nous n'avons isolé qu'une seule forme de cet acide di-(*p*-méthoxyphénylpyruvique) (XLII).



(XLII)

Partie expérimentale

Préparation de l'acide di-(p-*méthoxyphénylpyruvique*) : $C_{20}H_{18}O_7$. — 5 g. de l'ester méthylique de l'acide (XV), dissous dans l'alcool, sont additionnés de quelques gouttes de potasse alcoolique. On laisse 8 jours à température ambiante. Après acidification, l'huile déposée cristallise au bout de 24 heures. Le précipité obtenu, après essorage et lavages, est recristallisé dans le benzène.

Propriétés de l'acide (XLII). — Très soluble dans l'alcool, il recristallise du benzène en fins cristaux incolores : $F_{inst.}$ 177°. Colora-

tion verte avec Cl_3Fe alcoolique. L'étude des dosages acidimétriques, directs et après ouverture du pont lactonique par hydrolyse est en tous points identique à celle décrite dans le cas de l'acide di-(*p*-nitrophénylpyruvique) : elle nous conduit à admettre pour l'acide di-(*p*-méthoxyphénylpyruvique) la structure monoacide lactonique préconisée par J. Jarousse en série non substituée. La substitution favorise encore ici la stabilité du pont lactonique, puisque le dosage direct correspond à un monoacide. *Poids moléculaire :* tr. 375 à 380, calc. 370, et le dosage après hydrolyse, 10′ à 100°, en présence d'un excès de soude N/10, indique une consommation de 2 molécules de soude pour 1 molécule d'acide (XLII) : PM tr. 366.

Remarque. — Dans le cas des acides di-(*p*-nitro) et di-(*p*-méthoxy) phénylpyruviques, les résultats obtenus par dosage direct sont toujours un peu supérieurs à la valeur théorique. Cette particularité a été également signalée par J. Jarousse [3] en série non substituée et attribuée par cet auteur à un équilibre entre les formes lactonique et diacide.

CHAPITRE IV

Acide α-thiénylpyruvique.

Nous terminons cette étude par quelques résultats obtenus en série hétérocyclique, dans le domaine de l'acide α-thiénylpyruvique. Nous pourrons ainsi démontrer la généralité de la méthode de préparation des acides phénylpyruviques *p*-substitués, précédemment exposée, par condensation de l'oxalate d'éthyle avec les cyanures de benzyles substitués correspondants.

Appliquée au thiénylacétonitrile, cette méthode nous a permis de préparer l'acide α-thiénylpyruvique, d'après le schéma réactionnel suivant (Th = thiényl substitué en α).

$$\xrightarrow{CH_3OCH_2Cl} Th-CH_2Cl \xrightarrow{CNK} Th-CH_2CN$$

(XLIII)

$$\xrightarrow[C_2H_5ONa]{(COOC_2H_5)_2} Th-CH(CN)-CO-COOC_2H_5 \rightarrow Th-CH_2-CO-COOH$$

(XLIV) (XLV)

De même que le cyanure de benzyle *p*-nitré (p. 449), l'α-thiénylacétonitrile (XLIII) se prête bien aux condensations faisant intervenir la mobilité des atomes d'hydrogène du groupement méthylène : d'une part, il se condense, en présence d'une trace de potasse alcoolique, avec les aldéhydes aromatiques pour donner les arylidènes

α-thiénylacétonitriles ([49]) correspondants du type : Th—C(CN)=CHR, d'autre part, il se condense avec l'oxalate d'éthyle, en milieu alcoolique absolu et sous l'influence de l'éthylate de sodium, pour donner le 2-cyano-thiénylpyruvate d'éthyle (XLIV), dont l'hydrolyse ultérieure conduit à l'acide thiénylpyruvique (XLV). La fragilité bien connue du noyau thiofénique vis-à-vis des acides concentrés, nous a conduit à substituer à l'hydrolyse par SO_4H_2 conc. celle par le mélange acéto-chlorhydrique.

Partie expérimentale

a) *2-cyano-thiénylpyruvate d'éthyle :* $C_{10}H_9O_3NS$ (XLIV). — 12 g. d'α-thiénylacétonitrile (XLIII), obtenu selon la méthode de Blicke et Zienty ([50]), modifiée par P. Cagniant ([51]) à partir de l'α-chlorométhyl thiofène, préparé selon P. Cagniant ([51]), et 8 g. d'oxalate d'éthyle sont additionnés goutte à goutte, en agitant, à une solution refroidie d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu (1,3 g. de sodium/18 cm³ d'alcool absolu). On laisse reposer une nuit à température ambiante. Le mélange réactionnel est versé dans 50 cm³ d'eau chlorhydrique : une huile jaune visqueuse précipite qui ne cristallise qu'au bout de 24 heures. Le précipité essoré et lavé est recristallisé dans l'acide acétique ou le benzène : F 111° (benzène-éther de pétrole). Donne une coloration violet pourpre, intense et très stable, avec Cl_3Fe alcoolique, soluble dans les alcalis dilués. Le dosage acidimétrique donne les résultats suivants : *Poids moléculaire :* tr. 221, calc. 223.

Anal. : Tr. o/o : N, 6,19. — Calc. : N, 6,27.

b) *Acide α-thiénylpyruvique :* $C_7H_6O_3S$ (XLV). — 1,5 g. du nitrile (XLIV) sont traités une heure par chauffage à reflux dans le mélange acéto-chlorhydrique (3 cm³ ClH/7,5 cm³ CH_3COOH). Après refroidissement, on essore le précipité déposé et, après lavages, recristallise dans le mélange benzène-alcool absolu : $F_{inst.}$ 245° (déc. et subl.). En solution alcoolique, il donne une intense coloration violette avec Cl_3Fe. *Dosage acidimétrique :* Poids moléculaire : tr. 169,9, calc. 170.

Il nous a été impossible de préparer la semicarbazone de cet acide, par les procédés usuels.

Les rendements en acide (XLV) sont du même ordre que ceux obtenus dans la série benzénique.

([49]) P. Cagniant et Mme P. Cagniant, *C. R.*, 1949, **229**, 1151.
([50]) Blicke et Zienty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **63**, 2945.
([51]) P. Cagniant, *Bull. Soc. Chim.*, 1949 (5), **16**, 850.

CONCLUSION

De notre étude, il ressort que :

1° La méthode de préparation des acides phénylpyruviques *p*-substitués, utilisant la condensation des cyanures de benzyles *p*-substitués correspondants avec l'oxalate d'éthyle, est générale, à condition que le groupement substituant ne donne pas lieu à des réactions secondaires (cas de NO_2^-). Cette méthode est applicable à la série thiofénique. La présence du groupement substituant favorise la sulfonation du noyau benzénique sous l'influence de SO_4H_2 conc. : l'hydrolyse des 2-cyano-phénylpyruvates d'éthyle *p*-substitués intermédiaires doit se faire avec précaution.

2° La réactivité des acides cétoniques *p*-substitués étudiés est comparable à celle de l'acide phénylpyruvique.

— Nous avons mis en évidence une isomérie, vraisemblablement « cis-trans » pour le *p*-nitrophénylpyruvate d'éthyle, isomérie déjà signalée dans le cas du phénylpyruvate d'éthyle. Mais contrairement à ce dernier, les deux esters *p*-nitrés se différencient par leur réactivité vis-à-vis des aldéhydes aromatiques. Ceci nous a permis de signaler une méthode de préparation de dérivés stilbéniques du type : $NO_2 - C_6H_4 - CH = CH - R$, difficilement accessibles par d'autres méthodes.

— Vis-à-vis des aldéhydes aromatiques, les acides phénylpyruviques *p*-substitués conduisent aux oxolactones correspondantes avec la même facilité que l'acide non substitué. Cette condensation est une *réaction ionique* puisque nous avons pu la réaliser à froid sous l'influence de traces d'alcalis. La substitution semble favoriser la formation d'isomères dont l'un, titrable directement, présente un caractère plus acide que l'autre (titrable par hydrolyse de la fonction lactonique). Quant à la structure réelle de ces composés oxolactoniques et de leurs esters, seule l'existence d'un phénomène de tautomérie allélotrope, leur permettant de se comporter soit comme des composés cétoniques, soit comme des composés énoliques, peut être affirmée avec certitude.

— Les acides *p*-nitro et *p*-méthoxyphénylpyruviques, par aldolisation, conduisent aux acides di-(phénylpyruviques) *p*-substitués correspondants, dont la structure monoacide lactonique est stabilisée par la présence du substituant. Nous avons trouvé deux formes isomères pour l'acide di-(*p*-nitrophénylpyruvique).

3° La réactivité des esters phénylpyruviques *p*-substitués, dans les *conditions étudiées*, se manifeste surtout à l'égard des aldéhydes aro-

matiques, ou d'eux-mêmes, mais n'a donné aucun résultat dans nos essais de condensation avec les cétones. Par contre, la réaction de dimérisation s'est montrée particulièrement facile dans le cas des dérivés *p*-nitrés.

Nous avons été amenée à préparer, au cours de ce travail, les corps nouveaux suivants :

— p-*nitrophénylpyruvate d'éthyle* : $C_{11}H_{11}O_5N$. F 120°.
— *Dérivé acétylé* correspondant : $C_{13}H_{13}O_6N$. F 117°.
— *Dérivé acétylé de l'acide* p-*nitrophénylpyruvique* : $C_{11}H_9O_6N$. F. 182°.
— *Dérivé acétylé de l'acide* o-*nitrophénylpyruvique* : $C_{11}H_9O_6N$. F 129°.
— *Nitrile* α-(p-*nitrophényl*)-β-*furfurylacrylique* : $C_{13}H_8O_3N_2$. F 174°.
— *Nitrile* α-(p-*nitrophényl*)-β-*(naphtyl-1) acrylique* : $C_{19}H_{12}NO_2$. F 196°.
— α-*(nitro-4 phényl)*-β-*(naphtyl-1')-éthylène* : $C_{18}H_{13}NO_2$. F 185°.
— α-*(nitro-4 phényl)*-β-*furfuryl éthylène* : $C_{12}H_9O_3N$. F 131°.
— α-*oxo*-β-*(nitro-4 phényl)* γ-*phényl butyrolactone* : $C_{16}H_{11}O_5N$. F 236°.
— α-*oxo*-β-*(nitro-4 phényl)*-γ-*styryl butyrolactone* : $C_{18}H_{13}O_5N$. F_{inst} 208°.
— α-*oxo*-β-*(nitro-4 phényl)*-γ-*(méthoxy-4' phényl) butyrolactone* : $C_{17}H_{13}O_6N$. $F_{inst.}$ 272°.
— α-*oxo*-β-*(nitro-4 phényl)*-γ-*(naphtyl-1') butyrolactones* : $C_{20}H_{13}O_5N$. F 215° et F 223°.
— α-*oxo*-β-*(nitro-4 phényl)*-γ-*furfuryl-butyrolactone* : $C_{14}H_9O_6N$. $F_{inst.}$ 201°.
— *Acide di-*(p-*nitrophénylpyruvique*) : $C_{18}H_{12}O_9N_2$. F 135° et 193°.
— *Ester méthylique de cet acide* : $C_{20}H_{16}O_9N_2$. F 173°.
— α-*oxo*-β-*(nitro-4 phényl)*-γ-*(nitro-4 benzyl) butyrolactone* : $C_{17}H_{12}N_2O_7$. $F_{inst.}$ 235°.
— 2-*cyano*-p-*méthoxyphénylpyruvate d'éthyle* : $C_{13}H_{13}NO_4$. F 94°.
— *Imide*-p-*méthoxyphényloxaloacétique* : $C_{11}H_9O_4N$. F_{inst} 274°.
— p-*méthoxyphénylpyruvate de méthyle* : $C_{11}H_{12}O_4$. F 94°.
— p-*méthoxyphénylpyruvate d'éthyle* : $C_{12}H_{14}O_4$. F 68°.
— α-*oxo*-β-*(méthoxy-4 phényl)*-γ-*phénylbutyrolactones* : $C_{17}H_{14}O_4$. F 170° et 180°.
— *Acide* α-*cétonique*-γ-*alcool* $C_{17}H_{16}O_5$. F 83°.
— α-*oxo*-β.γ-*(méthoxy-4 phényl) butyrolactones* : $C_{18}H_{16}O_5$. F 106° et 176°.
— α-*oxo*-β-*(méthoxy-4 phényl)*-γ-*furfuryl butyrolactone* : $C_{15}H_{12}O_5$. F 181°.
— *Acide di-*(p-*méthoxyphénylpyruvique*) : $C_{20}H_{18}O_7$. F 177°.
— *Acide* p-*bromophénylpyruvique* : $C_9H_7O_3Br$. F 198°.
— *Semicarbazone de cet acide* : $C_{10}H_{10}O_3N_3Br$. F_{inst} 298°.
— 2.4-*dinitrophénylhydrazone du même acide* : $C_{15}H_{11}O_6N_4Br$. $F_{inst.}$ 210°.
— p-*bromophénylpyruvate de méthyle* : $C_{10}H_9O_3Br$. F 132°5.

— *Imide* p-*bromophényloxaloacétique.* $C_{10}H_6O_3NBr$. F 232°-233°.
— *α-oxo-β-(bromo-4 phényl)-γ-phényl butyrolactone.* $C_{16}H_{11}O_3Br$. F 212°.
— *α-oxo-β-(bromo-4 phényl)-γ-(méthoxy-4' phényl) butyrolactone :* $C_{17}H_{13}O_4Br$. F 201°.
— *2-cyano-thiénylpyruvate d'éthyle :* $C_{10}H_9O_3NS$. F 111°.
— *Acide thiénylpyruvique :* $C_7H_6O_3S$. F 245°.

Note bibliographique. — Signalons que depuis l'exécution de ce travail (juin 1950), J. Klosa (*Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1952, 85, 229) a pu synthétiser l'acide *p*-nitrophénylpyruvique par condensation du cyanure de benzyle *p*-nitré avec l'oxalate d'éthyle.

(Laboratoire de Pharmacie Chimique
Faculté de Pharmacie. Strasbourg).

ÉTUDE PAR DES MÉTHODES VARIÉES DE QUELQUES COMPLEXES ORGANIQUES DE L'ION FERRIQUE

Par Colette BERTIN-BATSCH

INTRODUCTION

Les acides-phénols forment des complexes ou des composés peu solubles avec le fer ferrique. Il est intéressant de déterminer les formules et de comparer les propriétés de ces divers complexes. C'est dans ce but que les complexes salicylique et para-hydroxybenzoïque de l'ion ferrique ont été étudiés, principalement par colorimétrie. Leurs constantes d'équilibres ont été calculées. Les propriétés intéressantes du complexe salicylique permettent de l'employer en chimie analytique.

Les acides-alcools forment des complexes avec de nombreux cations métalliques. Nous avons déterminé les formules des complexes de l'ion ferrique avec quelques-uns de ces acides organiques et nous avons cherché en particulier à déterminer si le cation est fixé sur la fonction carboxylique ou sur la fonction hydroxyle. C'est par potentiométrie, mesures de *p*H et colorimétrie que les complexes glycolique, lactique et citriques ont été étudiés et leurs constantes d'équilibre déterminées.

Les propriétés des complexes citriques de quelques cations du groupe du fer, Fe(III), Al(III) et Ce(III) ont été comparées.

Quelques-uns des résultats obtenus précédemment ont été confirmés par une méthode électrocinétique utilisant l'électrolyse des solutions ferriques dans des conditions particulières. Il a été nécessaire, au préalable, de mettre au point les conditions d'applications de cette méthode qui est susceptible d'un emploi plus général.

Notations

Dans tout ce qui suit, les notations suivantes seront utilisées :

$C_{X\ total}$: concentration initiale de l'ion ou de la molécule X en ions-grammes ou en molécules-grammes par litre.

$|\ X\ |$: activité de l'ion ou de la molécule X à l'équilibre.

C_X : concentration de l'ion ou de la molécule X à l'équilibre.

I : force ionique.

γ_Z : coefficient d'activité de l'ion de valence Z.

M : solution moléculaire (une molécule-gramme de la substance dissoute par litre de solution).

N : solution normale.

$\log_e$: logarithme népérien.

$\log_{10}$: logarithme décimal.

$pK = -\log_{10} K$.

Les notations particulières sont indiquées au début de chaque chapitre.

Réactifs et appareils

Les solutions de perchlorate ferrique, de perchlorate d'aluminium et de perchlorate céreux sont employées de préférence aux solutions de chlorure ou de sulfate qui donnent des complexes avec ces trois cations.

Les appareils utilisés sont :

le photocolorimètre Coleman et le photocolorimètre Jouan à écrans ;

le *p*Hmètre Heito (détermination du *p*H à 0,05 unité près) et le *p*Hmètre Jouan à électrode protégée (détermination du *p*H à 0,02 unité près) ;

le conductimètre Philips.

PREMIÈRE PARTIE

COMPLEXES DE L'ION FERRIQUE AVEC QUELQUES ACIDES-PHÉNOLS

COMPLEXE SALICYLIQUE DE L'ION FERRIQUE

L'acide salicylique et le salicylate de sodium donnent avec les solutions ferriques des colorations dues à la formation de complexes ; la teinte varie du violet en milieu acide au rouge en milieu neutre

puis au jaune en milieu alcalin et en présence d'un grand excès de salicylate (1). C_R total désigne la concentration initiale du salicylate de sodium. RH_2 représente l'acide salicylique $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\OH\end{cases}$, RH^- le radical $C_6H_4\begin{cases}CO_2^-\\OH\end{cases}$ et R^{2-} le radical $C_6H_4\begin{cases}CO_2^-\\O^-\end{cases}$.

Le *p*H et la force ionique d'un mélange des solutions ferrique et salicylique sont ajustés à l'aide de soude ou d'acide perchlorique et de nitrate de potassium.

Recherche du maximum d'absorption d'une solution acide de salicylate ferrique. — La courbe transmission $\frac{I_0}{I} = f$ (longueur d'onde), tracée pour une solution de *p*H 3, $C_{Fe^{3+}\text{total}} = C_{R\ \text{total}} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ M, possède un maximum d'absorption à 525 mμ. Pour des rapports $C_{R\ \text{total}}/C_{Fe^{3+}\text{total}}$ variant de 0,2 à 10, pour un *p*H inférieur à 3,5, la position du maximum reste inchangée. On peut donc conclure à l'existence d'un seul complexe à *p*H inférieur à 3,5.

La densité optique de la solution précédente reste constante durant les quinze heures qui suivent sa préparation. Il n'en est pas de même pour des solutions de *p*H supérieur à 3,5.

Influence du *p*H. — Les courbes 1 et 2 (fig. 1) représentent la variation de la densité optique en fonction du *p*H. Elles sont établies pour une même concentration $C_{Fe^{3+}\text{total}} = 4 \cdot 10^{-4}$ M et une même force ionique élevée. Le rapport $C_{R\ \text{total}}/C_{Fe^{3+}\text{total}}$ varie de 1 (courbe 1) à 10 (courbe 2).

La densité optique de la solution croît avec le *p*H parce que la concentration des ions RH^- et R^{2-} augmente, étant donné les équilibres :

$$RH_2 \rightleftarrows RH^- + H^+ \quad (1) \qquad \text{avec} \qquad \frac{|\,RH^-\,|\ |\,H^+\,|}{|\,RH_2\,|} = 10^{-3}$$

$$RH^- \rightleftarrows R^{2-} + H^+ \quad (2) \qquad \text{avec} \qquad \frac{|\,R^{2-}\,|\ |\,H^+\,|}{|\,RH^-\,|} = 10^{-13{,}4}.$$

Puis elle tend vers un palier, soit parce que le complexe est complètement formé, soit parce qu'il commence à apparaître l'ion $FeOH^{2+}$:

$$Fe^{3+} \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+ \quad (3) \qquad \text{avec} \qquad \frac{|\,FeOH^{2+}\,|\ |\,H^+\,|}{|\,Fe^{3+}\,|} = K_1.$$

(1) A. K. Babko, *J. Gen. Chem. USSR*, 1945, 15, 745.

Il est possible par mesure du *p*H de savoir si le complexe ferrique est formé avec l'ion RH^- ou avec l'ion R^{2-}.

Si on ajoute à une solution ferrique acide des ions RH^-, le *p*H de la solution ne peut que rester constant ou augmenter, si les ions ferriques se combinent aux ions RH^-, ou si la réaction de formation de complexe est nulle : dans ces deux cas, il y a consommation d'ions H^+ (réaction (1)).

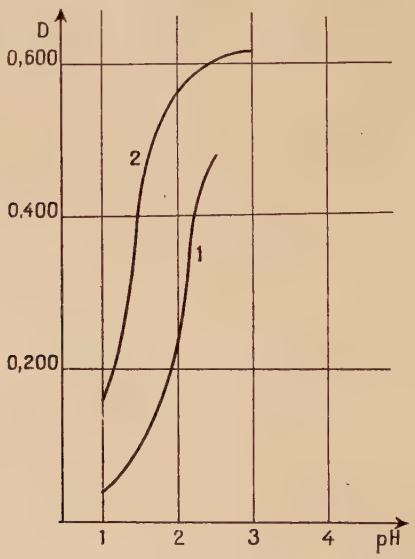


Fig. 1.

Par contre, si les ions ferriques sont complexés notablement par les ions R^{2-}, le *p*H diminue puisqu'il apparaît des ions H^+ au cours de la réaction :

$$m\mathrm{Fe}^{3+} + n\mathrm{RH}^- \rightarrow \mathrm{Fe}_m\mathrm{R}_n + n\mathrm{H}^+.$$

D'après les résultats expérimentaux, c'est avec les ions R^{2-} que les ions ferriques se combinent ; en effet :

Le *p*H de la solution ferrique de concentration $C_{Fe^{3+}total} = 10^{-2}$ M est 2,10.

Le *p*H de la solution de complexe contenant initialement $C_{Fe^{3+}total} = C_{R\ total} = 10^{-2}$ M est 1,92.

Influence de la concentration initiale du fer ferrique et détermination de la formule du complexe. — Soit Fe_mR_n la formule du complexe :

$$m\mathrm{Fe}^{3+} + n\mathrm{R}^{2-} \rightleftarrows \mathrm{Fe}_m\mathrm{R}_n \quad \text{avec} \quad \frac{|\mathrm{Fe}^{3+}|^m\,|\mathrm{R}^{2-}|^n}{|\mathrm{Fe}_m\mathrm{R}_n|} = \mathrm{K}.$$

A force ionique constante, on peut écrire :

$$\frac{(C_{Fe^{3+}})^m (C_{R^{2-}})^n}{C_1} = K'.$$

C_1, concentration du complexe à l'équilibre.

Si le complexe obéit à la loi de Beer :

$$D = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C_1.$$

ε, coefficient d'extinction du complexe et l longueur de la cuve.

La courbe $D = f(C_{Fe^{3+}total})$ n'est une droite que si le complexe se forme quantitativement ; la pente de la droite est εl. Lorsque la réac-

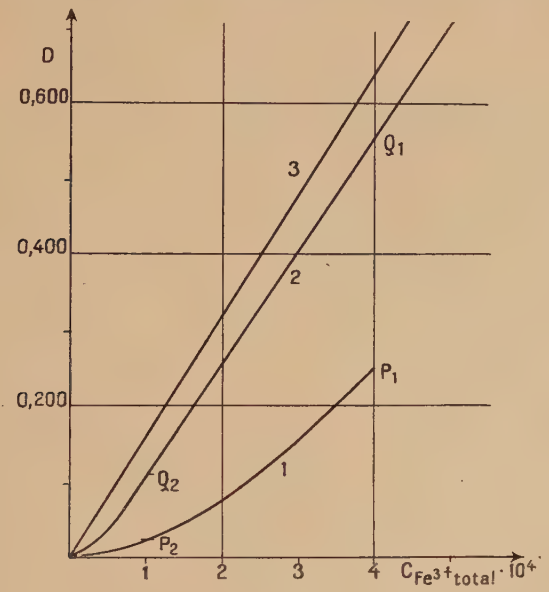


Fig. 2.

tion n'est pas quantitative, on obtient une courbe située au-dessous de la droite théorique, ce qui ne permet pas de connaître εl. On voit, d'après les courbes 1 et 2 (fig. 2), que le complexe ne se forme pas complètement dans les conditions expérimentales suivantes : $pH = 1{,}9$; force ionique constante $= 0{,}1$; rapport $C_{R\,total}/C_{Fe^{3+}total} = 1$ (courbe 1) et 10 (courbe 2) ; $C_{Fe^{3+}total}$ varie de 0 à 5.10^{-4} M.

Calcul de K'. — Soient les points P et Q de même abscisse sur les courbes 1 et 2. Ils correspondent à des concentrations de complexe C_1

et C'_1. En P, la loi de Beer étant suivie par hypothèse, $D_1 = \varepsilon l C_1$ et en Q, $D'_1 = \varepsilon l C'_1$.

La loi d'action de masse est applicable en chacun de ces points. De plus :

$$C_{Fe^{3+}\,total} = C_{Fe^{3+}} + C_{FeOH^{2+}} + C_{Fe(OH)_2^+} + mC_1$$

$$C_{R\,total} = C_{R^{2-}} + C_{RH^-} + C_{RH_2} + nC_1$$

$$K_1 = \frac{|\,FeOH^{2+}\,|\;|\,H^+\,|}{|\,Fe^{3+}\,|} = \frac{\gamma_2 C_{FeOH^{2+}}\,|\,H^+\,|}{\gamma_3 C_{Fe^{3+}}}$$

$$K_2 = \frac{|\,Fe(OH)_2^+\,|\;|\,H^+\,|}{|\,FeOH^{2+}\,|} = \frac{\gamma_1 C_{Fe(OH)_2^+}\,|\,H^+\,|}{\gamma_2 C_{FeOH^{2+}}}$$

$$K_3 = \frac{|\,RH^-\,|\;|\,H^+\,|}{|\,RH_2\,|} = \frac{\gamma_1 C_{RH^-}\,|\,H^+\,|}{C_{RH_2}}$$

$$K_4 = \frac{|\,R^{2-}\,|\;|\,H^+\,|}{|\,RH^-\,|} = \frac{\gamma_2 C_{R^{2-}}\,|\,H^+\,|}{\gamma_1 C_{RH^-}}$$

On obtient l'expression suivante pour K′ en fonction de la concentration du complexe :

$$K' = \frac{(C_{Fe^{3+}})^m (C_{R^{2-}})^n}{C_1} = \frac{(C_{Fe^{3+}\,total} - mC_1)^m (C_{R\,total} - nC_1)^n}{C_1\left(1 + \frac{K_1\gamma_3}{|\,H^+\,|\,\gamma_2} + \frac{K_1K_2\gamma_3}{|\,H^+\,|^2\gamma_1}\right)\left(1 + \frac{|\,H^+\,|\,\gamma_2}{K_4\gamma_1} + \frac{|\,H^+\,|^2\gamma_2}{K_3K_4}\right)}.$$

La relation ci-dessus est applicable aux points P et Q ; le pH et la force ionique étant les mêmes, il vient :

$$\frac{(C_{Fe^{3+}\,total} - mC_1)^m (C_{R\,total} - nC_1)^n}{C_1} = \frac{(C_{Fe^{3+}\,total} - mC'_1)^m (C_{R\,total} - nC'_1)^n}{C'_1}.$$

On a en outre $C'_1 = \frac{D'_1}{D_1} C_1$. Ces deux relations permettent de calculer C_1 et C'_1 qui doivent répondre aux conditions :

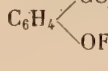
$$0 < C_1 \leq C'_1 < C_{Fe^{3+}\,total}.$$

La valeur de K′ doit rester constante.

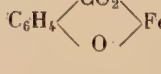
Le calcul a été effectué pour deux groupes de points P et Q en choisissant différentes valeurs pour m et n. C'est seulement lorsque $m = n = 1$ que C_1 et C'_1 sont dans les limites imposées et que K′ reste constante et égale à :

$$K' = 4{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{K_1\gamma_3}{|\,H^+\,|\,\gamma_2} + \frac{K_1K_2\gamma_3}{|\,H^+\,|^2\gamma_1}\right)\left(1 + \frac{|\,H^+\,|\,\gamma_2}{K_4\gamma_1} + \frac{|\,H^+\,|^2\gamma_2}{K_3K_4}\right)}.$$

La formule probable du complexe est donc $1Fe^{3+}$, $1R^{2-}$. On peut hésiter entre les formules développées suivantes :



et

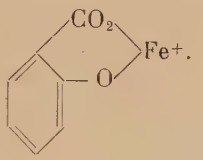


En effet, le phénol et le salicylate de méthyle donnent avec le fer ferrique un complexe violet ayant pour formule respectivement :

$$C_6H_5 - O - Fe^{2+} \qquad \text{et} \qquad C_6H_4\begin{cases} CO_2CH_3 \\ O - Fe^{2+} \end{cases}$$

On peut supposer que, dans le complexe salicylique, l'atome de fer est lié également au radical carboxylique, étant donné la proximité de ces deux groupements.

Nous adopterons donc comme formule :



Vérification de la loi de Beer. — La courbe densité optique $D = f(C_{Fe^{3+}\text{total}})$ est tracée pour un rapport $C_{R\ \text{total}}/C_{Fe^{3+}\text{total}}$ égal à 10 et un *p*H égal à 3,30, pour favoriser la formation du complexe. La force ionique est maintenue constante et égale à celle de l'essai dont les concentrations initiales des réactifs sont le plus élevées. Dans ces conditions, la courbe obtenue est une droite (courbe 3, fig. 2) lorsque $C_{Fe^{3+}\text{total}}$ est supérieure à 5.10^{-5} M.

On obtient :

$$\varepsilon = \frac{D}{lC_1} = \frac{0{,}652}{4.10^{-4}} = 1.630.$$

La méthode des variations continues de Job [2] confirme l'existence du complexe $1Fe^{3+}$, $1R^{2-}$.

Méthode des variations continues. — Soit $\varepsilon_{Fe^{3+}}$, $\varepsilon_{R^{2-}}$ et ε les coefficients d'absorption des ions Fe^{3+}, R^{2-} et du complexe à une longueur d'onde donnée. La densité optique du mélange des réactifs est égale à :

$$D_{exp} = l(\varepsilon_{Fe^{3+}}.C_{Fe^{3+}} + \varepsilon_{R^{2-}}.C_{R^{2-}} + \varepsilon C_1).$$

Soit Y la différence entre la densité optique mesurée, D_{exp}, et la densité optique de la solution dans le cas d'une réaction nulle.

$$Y = l(\varepsilon_{Fe^{3+}}.C_{Fe^{3+}} + \varepsilon_{R^{2-}}.C_{R^{2-}} + \varepsilon C_1) - l(\varepsilon_{Fe^{3+}}.(1-x)M + \varepsilon_{R^{2-}}.M.x)$$

sachant que $M(1-x) = C_{Fe^{3+}\text{total}}$ et que $xM = C_{R\ \text{total}}$.

---

[2] P. Job, *Ann. Chim.*, 1928 [10], **9**, 113.

La courbe $Y = f\left(\frac{C_{Fe^{3+}\text{total}}}{C_{Fe^{3+}\text{total}} + C_{R\text{ total}}}\right)$ présente un maximum lorsque C_1 est maxima, c'est-à-dire lorsque :

$$\frac{n}{m} = \frac{x}{1-x}.$$

Conditions opératoires. — Le *p*H est égal à 3,0 et la force ionique est maintenue constante et égale à celle de l'essai dont la concentration $C_{Fe^{3+}\text{total}}$ est la plus grande : $I = 3{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot C_{Fe^{3+}\text{total}}$ varie de 0 à $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Les résultats sont portés dans le tableau I. Sur la figure 3 sont tracées les courbes suivantes :

Courbe 1 : densité optique en fonction de la concentration $C_{Fe^{3+}\text{total}}$ en l'absence de salicylate : $D_{Fe^{3+}}$.

Courbe 2 : densité optique en fonction de la concentration $C_{R\text{ total}}$ en l'absence de fer ferrique : D_R.

Courbe 3 : Y en fonction du rapport $x = \frac{C_{Fe^{3+}\text{total}}}{C_{Fe^{3+}\text{total}} + C_{R\text{ total}}}$. Cette dernière courbe présente un maximum pour le rapport $\frac{x}{1-x} = 1$. Donc n/m est égal à 1. Le complexe n'est pas entièrement formé. Comme le coefficient d'absorption ε du complexe est connu, on peut calculer la densité optique relative à la réaction quantitative. On peut ainsi construire la courbe $Y_{\text{Théor.}} = f(x)$ (courbe 4, fig. 3) :

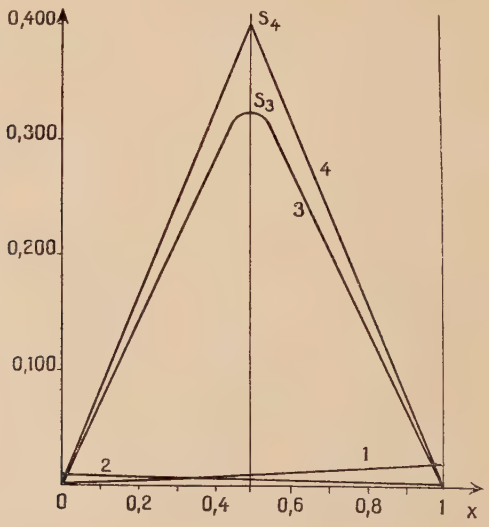


Fig. 3.

$Y_{Théor.}$ = Densité optique du complexe supposé parfait + Densité optique du réactif en excès — Densités optiques des deux réactifs supposés sans réaction l'un sur l'autre.

L'écart entre les points S_3 et S_4, d'abscisse $x = 0{,}5$, permet de calculer la constante de dissociation du complexe.

Tableau I

x	$C_{Fe^{3+}}.10^4$ total	$C_R.10^4$ total	D_{exp}	$D_{Fe^{3+}}$	D_R	Y	$Y_{Théor.}$
1	5	0	0,018	0,018	0	0	0
0,9	4,5	0,5	0,087	0,016	0,0005	0,0705	0,079
0,8	4	1	0,163	0,014	0,001	0,1485	0,159
0,7	3,5	1,5	0,231	0,012	0,0015	0,218	0,2385
0,6	3	2	0,299	0,010	0,002	0,288	0,3185
0,5	2,5	2,5	0,334	0,009	0,0025	0,3235	0,3985
0,4	2	3	0,292	0,007	0,003	0,2835	0,3185
0,3	1,5	3,5	0,226	0,006	0,0035	0,218	0,2385
0,2	1	4	0,153	0,004	0,004	0,147	0,159
0,1	0,5	4,5	0,073	0,002	0,0045	0,0685	0,079
0	0	5	0,005	0	0,005	0	0

Calcul de la constante d'équilibre du complexe. — En S_4, la densité optique due au complexe de concentration $2{,}5.10^{-4}$ M est : $D = 0{,}409$.

La concentration des ions ferriques et salicyliques à l'équilibre au point S_3 est environ : $C_{Fe^{3+}} = C_R = 0{,}184.2{,}5.10^{-4}$ M. Ces ions absorbent légèrement :

$$0{,}002 + 0{,}0005 = 0{,}0025 \text{ unité de densité optique.}$$

La densité optique provenant uniquement de l'absorption du complexe au point S_3 est donc $0{,}334 - 0{,}0025$, et sa concentration est égale à :

$$\frac{0{,}334 - 0{,}0025}{0{,}409}.2{,}5.10^{-4} = 0{,}810.2{,}5.10^{-4}\ \text{M}.$$

La constante d'équilibre K a pour valeur :

$$K = \frac{(C_{Fe^{3+}\text{total}} - C_1)(C_{R\ \text{total}} - C_1)}{C_1\left(1 + \frac{K_1\gamma_3}{|H^+|\gamma_2} + \frac{K_1K_2\gamma_3}{|H^+|^2\gamma_1}\right)\left(1 + \frac{|H^+|\gamma_2}{K_4\gamma_1} + \frac{|H^+|^2\gamma_2}{K_3K_4}\right)}.$$

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

$$C_1 = 0{,}810.10^{-4}.2{,}5 \quad \text{et} \quad C_{Fe^{3+}\text{total}} = C_{R\ \text{total}} = 2{,}5.10^{-4}\ \text{M}$$

$$|H^+| = 10^{-3} : \quad I = 36.10^{-4} \quad \text{et} \quad \log_{10}\gamma_1 = -0{,}03$$

$$K_1 = 10^{-2,6} ; \quad K_2 = 10^{-4,7}$$

$$K_3 = 10^{-3} : \quad K_4 = 10^{-13,4}$$

$$K = 10^{-16,35}.$$

Erreur sur la valeur calculée. — Le *p*H est déterminé à 0,05 unité près, d'où une erreur sur la densité optique de 0,002 unité. La densité optique est mesurée à 0,001 unité près. La concentration du complexe est donc connue avec l'erreur relative suivante :

$$\frac{dC_1}{C_1} \leq \frac{dD}{D} + \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \leq \frac{2}{100}.$$

D'où :

$$K = 10^{-16,3} \text{ à } 15^{\circ} \pm 1^{\circ}.$$

La constante d'équilibre du complexe salicylique $C_6H_4\begin{matrix}CO_2\\O\end{matrix}Fe^+$ est déterminée par colorimétrie avec une excellente précision parce que le coefficient d'absorption du complexe salicylique à 525 mμ est très élevé alors que ceux de la solution ferrique et de la solution salicylique sont petits ; on peut déceler une concentration de complexe de l'ordre de 10^{-6} M.

Le salicylate se révèle comme un bon indicateur de l'ion ferrique en milieu acide ; il présente sur le thiocyanate l'avantage de ne pas être oxydé par le fer ferrique. Il peut également servir à déterminer la concentration du fer ferrique. Cette propriété a permis d'obtenir les valeurs des constantes d'équilibre de quelques complexes de l'ion ferrique (voir p. 503, 508 et 510).

COMPLEXE PARA-HYDROXYBENZOIQUE DE L'ION FERRIQUE

L'acide para-hydroxybenzoïque, $C_6H_4\begin{matrix}CO_2H\\OH\end{matrix}$ (*p*), donne avec le fer ferrique une coloration jaune pâle en milieu acide. Lorsque le *p*H croît, la couleur s'approfondit et l'hydroxyde ferrique précipite.

RH_2 désigne l'acide para-hydroxybenzoïque, RH^- représente le radical $C_6H_4\begin{matrix}CO_2^-\\OH\end{matrix}$ et R^{2-} le radical $C_6H_4\begin{matrix}CO_2^-\\O^-\end{matrix}$.

Colorimétrie. — Le maximum d'absorption du complexe est situé à 425 mμ. Son coefficient d'absorption à cette longueur d'onde est peu élevé. Aussi les méthodes colorimétriques utilisant la détermination de la densité optique du complexe pour connaître sa concentration donnent des résultats peu précis. La méthode des variations continues a seulement été utilisée pour déterminer la formule du complexe.

La courbe $Y = f\left(\frac{\text{Fe total}}{C_{Fe^{3+}\text{total}} + C_{R\text{ total}}}\right)$ présente un maximum pour

le rapport $1Fe^{3+}/1R$, ce qui montre l'existence du complexe $1Fe^{3+}$, $1R$ (cf. p. 487).

Les essais ont été effectués à pH 1,90, en tampon monochloracétique ; $C_{Fe^{3+}\,total} + C_{R\,total} = 10^{-2}$ M.

Précipitation de l'hydroxyde ferrique en présence de parahydroxybenzoate de sodium. — La connaissance de l'activité à l'équilibre de l'un des deux ions constituant le complexe permet le calcul de sa constante d'équilibre. Or l'activité du fer ferrique est liée au pH de solutions contenant de l'hydroxyde ferrique précipité. C'est pourquoi nous avons effectué des déterminations de pH au cours de la précipitation de l'hydroxyde ferrique en présence de parahydroxybenzoate RH^- de concentration variable. Dès l'apparition d'hydroxyde, on peut écrire :

$$s = |\,Fe^{3+}\,|\;|\,OH^-\,|^3 \qquad \text{avec} \qquad k = |\,H^+\,|\;|\,OH^-\,|\,.$$

Connaissant s, k et le pH, on en déduit l'activité de l'ion ferrique $|\,Fe^{3+}\,|$:

$$|\,Fe^{3+}\,| = \frac{s}{k}\,|\,H^+\,|^3.$$

Des ions ferriques disparaissent par formation de complexe, suivant l'équilibre : $RH^- + Fe^{3+} \rightleftarrows RHFe$, ou de l'équilibre $R^{2-} + Fe^{3+} \rightleftarrows RFe$, selon l'ion avec lequel l'ion ferrique forme le complexe. La constante d'équilibre du complexe est :

$$K = \frac{|\,Fe^{3+}\,|\;|\,RH^-\,|}{{}_7C} \qquad \text{ou} \qquad \frac{|\,Fe^{3+}\,|\;|\,R^{2-}\,|}{{}_7C},$$

C étant la concentration du complexe.

On a :

$$C_{Fe^{3+}\,total} = C + \underline{Fe(OH)_3}$$
$$\downarrow$$
$$C_{R\,total} = C + C_{RH_2} + C_{RH^-} + C_{R^{2-}}.$$

Cette dernière relation peut s'exprimer en fonction de C_{RH^-} ou de $C_{R^{2-}}$ puisque :

$$K_1 = \frac{|\,RH^-\,|\;|\,H^+\,|}{|\,RH_2\,|} \qquad \text{et} \qquad K_2 = \frac{|\,R^{2-}\,|\;|\,H^+\,|}{|\,RH^-\,|}$$

$$C_{R\,total} = C + \left(1 + \frac{|\,H^+\,|}{K_1} + \frac{K_2}{|\,H^+\,|}\right) C_{RH^-} = C + aC_{RH^-}$$

ou :

$$C_{R\,total} = C + \left(1 + \frac{|\,H^+\,|}{K_2} + \frac{|\,H^+\,|^2}{K_1K_2}\right) C_{R^{2-}} = C + bC_{R^{2-}}.$$

En supposant que tout le fer ferrique non précipité est sous forme

de complexe et connaissant la concentration du fer ferrique à l'équilibre, on peut calculer la valeur de la constante d'équilibre :

$$aK \text{ ou } bK = \frac{s \mid H^+ \mid^3 (C_{R\ total} - C)}{kC} \text{ à force ionique constante.}$$

Le calcul de K à partir de données expérimentales variées permet à la fois de déterminer avec quel radical, RH^- ou R^{2-}, le fer ferrique forme le complexe et de connaître la valeur de la constante d'équilibre de celui-ci.

Tracé des courbes. — La variation du *p*H d'une solution ferrique est déterminée au cours de l'addition d'une solution de

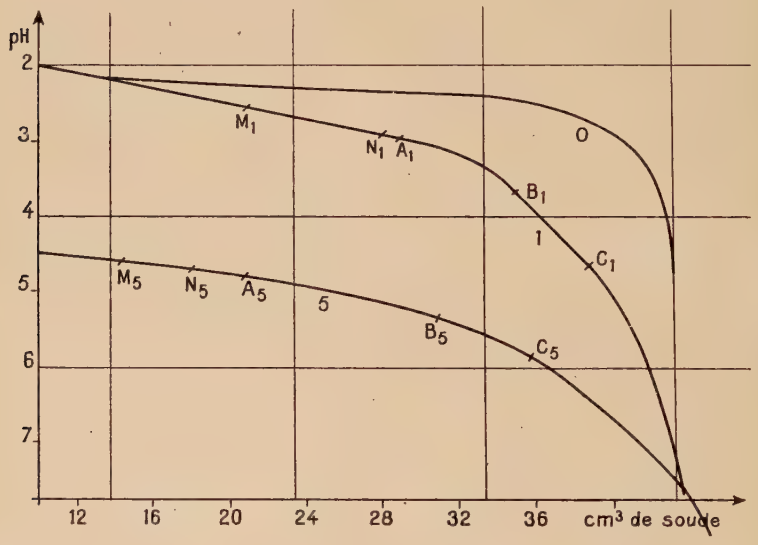


Fig. 4.

soude en l'absence de para-hydroxybenzoate ($C_{R\ total}/C_{Fe^{3+}total} = 0$, courbe o, fig. 4) et en présence de para-hydroxybenzoate de sodium ($C_{R\ total}/C_{Fe^{3+}total} = 1$ et 5, fig. 4, Courbes 1 et 5).

Courbe o : les concentrations initiales de la solution ferrique acide sont : $C_{Fe^{3+}total} = 0{,}0124$ M et $C_{H^+total} = 0{,}0166$ M. Le volume de la solution est 80 cm³. La fin de neutralisation de l'acidité libre correspond à l'addition de 13,2 cm³ de soude 0,1009 M. La précipitation de l'hydroxyde ferrique nécessite 42,7 cm³ de soude.

Courbe 1 : $C_{Fe^{3+}total} = 0{,}0124$ M et $C_{H^+total} = 0{,}0166$ M ; $C_{R\ total} = 0\ 0124$ M. Volume de la solution 80 cm³. La solution initialement jaune pâle devient orange brun puis trouble à partir de M_1 ;

en N_1, le précipité est visible. Le *p*H est stable en fonction du temps.

Courbe 5 : $C_{Fe^{3+}total} = 0{,}0090$ M et $C_{H+total} = 0{,}0121$ M ; $C_{R\ total} = 0{,}0450$ M. Volume de la solution 110 cm³. Au point M_5, la solution est trouble et en N_5, le précipité est visible. Lorsque le *p*H devient supérieur à 5, il augmente de 0,2 unité après attente d'une heure.

Tableau II

	*p*H	cm³ de soude	log C	log *a* C_{RH^-} ou log *b* $C_{R^{2-}}$	log *a*	*p*K	log *b*	*p*K
A_1	2,95	28,7	— 2,37	— 2,31	1,54	6,14	7,91	15,59
B_1	3,70	34,7	— 2,63	— 2,20	0,85	7,32	6,47	14,64
C_1	4,75	38,7	— 2,95	— 2,14	0,18	9,42	4,76	14,44
A_5	4,80	20,7	— 2,24	— 1,47	0,18	9,60	4,69	14,47
B_5	5,40	30,7	— 2,54	— 1,49	0,04	10,99	3,97	15,00
C_5	5,90	39,7	— 3,28	— 1,48	0	11,80	3,44	15,24

La constante d'équilibre a été calculée en utilisant les données expérimentales des points A_1, B_1, C_1 et A_5, B_5 et C_5. Dans la colonne 7 du tableau II sont portées les valeurs de K calculées en faisant l'hypothèse que le complexe est formé avec l'ion RH^- ; dans la colonne 9, sont portées les valeurs de K obtenues en supposant que le complexe est formé avec l'ion R^{2-}. Dans le premier cas, la valeur de K varie beaucoup :

$$10^{-11,80} \leqq K \leqq 10^{-6,14}.$$

Dans le deuxième cas, elle reste sensiblement constante :

$$10^{-15,6} \leqq K \leqq 10^{-14,4}.$$

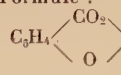
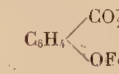
Le complexe se forme donc avec l'ion R^{2-}, c'est-à-dire avec l'ion $C_6H_4\begin{cases}CO_2^-\\O^-\end{cases}$.

La force ionique de la solution a été calculée en chaque point et

les coefficients d'activité déterminés. La constante d'équilibre du complexe à force ionique nulle est :

$$K_0 = 10^{-15,2}$$
$$10^{-15,0} \leq K_0 \leq 10^{-14,9}.$$

Tableau récapitulatif

Complexe de l'ion ferrique	Résultat	Méthode utilisée et précision
Complexe salicylique	Formule : 	Colorimétrie (méthode des variations continues).
	Constante : $10^{-16,35}$ à 15°	Colorimétrie (*id.*) : $10^{-16,4} \leq K \leq 10^{-16,3}$.
Complexe parahydroxybenzoïque	Formule : 	Colorimétrie (méthode des variations continues).
	Constante : $10^{-15,2}$	Précipitation de $Fe(OH)_3$ en présence de parahydroxybenzoate de sodium. Mesure du pH : $10^{-16,0} \leq K \leq 10^{-14,4}$.

DEUXIÈME PARTIE

COMPLEXES DE L'ION FERRIQUE AVEC QUELQUES ACIDES-ALCOOLS

PRÉCIPITATION DE L'HYDROXYDE FERRIQUE

Nous avons cherché à vérifier la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde ferrique par détermination du pH de solutions ferriques au cours de la précipitation de l'hydroxyde. Il était intéressant de voir dans quelle mesure l'utilisation du produit de solubilité pour la

détermination de constantes de complexes ferriques (cf. p. 491) est valable.

L'ion ferrique étant très acide, la concentration de l'acidité libre est du même ordre de grandeur que la concentration du fer ferrique dans une solution de cet ion. La neutralisation par la soude de ces ions, H^+ et Fe^{3+}, a lieu en même temps. La détermination du pH au cours de la neutralisation de la solution ferrique acide permet de faire quelques hypothèses sur l'existence d'ions intermédiaires entre Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$.

Courbes expérimentales. — Une solution de soude est ajoutée à une solution ferrique acide de concentrations initiales :

$$C_{Fe^{3+}\text{total}} = 2{,}05 . 10^{-3} \text{ Met } C_{H^+\text{total}} = 1{,}76 . 10^{-3} \text{ M.}$$

Le pH de chaque solution amenée à volume constant est déterminé 1 heure et 48 heures après leur préparation. La force ionique des solutions varie de $2{,}6 . 10^{-2}$ à $3{,}0 . 10^{-2}$. Il en est tenu compte dans tous les calculs qui suivent. Les courbes $p\text{H} = f$ (cm^3 de soude ajoutée) sont tracées sur la figure 5 (courbes A et B). On constate que le pH des solutions diminue en fonction du temps.

Courbes théoriques. — Nous avons cherché à expliquer la forme des courbes obtenues par différentes hypothèses.

1re hypothèse : par addition de soude, on neutralise l'acidité libre en même temps que l'hydroxyde ferrique précipite.

L'activité des ions H^+ à l'équilibre, $| H_2^+ |$, dans une solution contenant une concentration de soude $C_{OH^-\text{ ajoutée}}$, est liée à l'activité des ions H^+, $| H_1^+ |$, dans la solution initiale, par la relation :

$$C_{OH^-\text{ ajoutée}} = \frac{| H_1^+ |}{\gamma_1} - \frac{| H_2^+ |}{\gamma_1'} + 3\frac{s}{k^3}\left(\frac{| H_1^+ |^3}{\gamma_3} - \frac{| H_2^+ |^3}{\gamma_3'}\right)$$

avec :

$$k = | H^+ | \, | OH^- | \qquad \text{et} \qquad s = | Fe^{3+} | \, | OH^- |^3.$$

A partir de cette relation, on peut calculer la courbe théorique $p\text{H} = f$ (cm^3 de soude ajoutée) : la valeur de $| H_1^+ |$ est choisie égale à la valeur expérimentale du pH initial de la solution acide ferrique. La valeur du produit de solubilité s est calculée pour $| H_2^+ | \neq 0$. On peut alors écrire que : $C_{OH^-\text{ ajoutée}} = C_{H^+\text{total}} + 3C_{Fe^{3+}\text{total}}$. On trouve $s = 10^{-38{,}0}$.

La courbe calculée point par point est portée sur la figure 5 (courbe 1). Elle coupe la courbe expérimentale B. Cette hypothèse n'est donc pas convenable pour expliquer la forme de la courbe B ni de la courbe A. On voit que dans ce dernier cas la concentration des ions H^+ est plus petite. C'est donc que les réactions existant en solution mettent en jeu moins de 3 ions H^+ ; il se forme probablement

des ions intermédiaires simples ou condensés. L'existence de l'ion $FeOH^{2+}$ a été déjà prouvée ([3]).

2e hypothèse : par addition de soude, $FeOH^{2+}$ se forme, $Fe(OH)_3$ précipite en même temps que l'acidité libre est neutralisée. On peut écrire alors :

$$C_{OH^-\text{ajoutée}} = \frac{|H_1^+|}{\gamma_1} - \frac{|H_2^+|}{\gamma_1'} + \frac{3s}{k^3}\left(|H_1^+|^3\gamma_3 - |H_2^+|^3\gamma_3'\right) + 2\frac{K_1 s}{k^3}\left(|H_1^+|^2 - |H_2^+|^2\right).$$

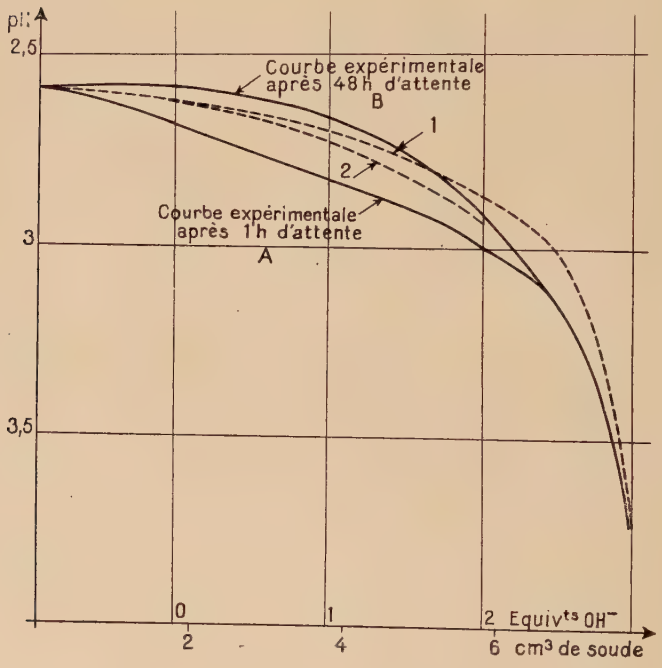


Fig. 5.

Prenons comme valeur de K_1, $10^{-2,60}$, valeur trouvée par différentes méthodes. On obtient, pour $|H_2^+| \neq 0$, $s = 10^{-37,5}$. La courbe $pH = f$ (cm^3 de soude ajoutée) calculée point par point à l'aide de la relation précédente est tracée sur la figure 5 (courbe 2). Elle se situe au-dessus de la courbe expérimentale A, ce qui prouve bien que des ions intermédiaires se forment avant que l'hydroxyde ne précipite.

([3]) E. Rabinovitch et W. H. Stoekmayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **64**, 335.

En conclusion, on voit que l'hypothèse d'ions intermédiaires est nécessaire pour expliquer la forme de la courbe de précipitation de l'hydroxyde ferrique ; le *p*H des solutions diminue avec le temps, la solution évoluant vers la formation d'ions condensés et d'hydroxyde probablement : on peut traduire cette évolution en disant que les constantes d'équilibre $K = \frac{|\text{ ion intermédiaire }| \; |\, H^+ \,|}{|\, Fe^{3+} \,|}$ et le produit de solubilité $s = |\, Fe^{3+} \,| \; |\, OH^- \,|^3$ deviennent plus petits. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par électrolyse d'une solution ferrique à différents *p*H (cf. p. 531).

Quelles que soient les réactions se produisant au cours de l'addition de soude dans une solution ferrique, l'hypothèse n° 1 supposant la seule formation d'hydroxyde $Fe(OH)_3$, avec le produit de solubilité $s = 10^{-38}$ peut être considérée comme convenable comme représentation des phénomènes, du moment que l'on considère que le *p*H est mesuré à 0,1 unité près (écart moyen entre les courbes A et 1). C'est pourquoi il est possible d'utiliser un tel produit de solubilité, par exemple pour la détermination de constantes d'équilibre de complexes ferriques, même s'il ne correspond pas à la réalité. Les résultats obtenus par une telle méthode ont dans certains cas été vérifiés par d'autres méthodes basées sur un principe différent et sont en bon accord (4) (5).

COMPLEXE CITRIQUE DE L'ION FERRIQUE

Le citrate forme avec l'ion ferrique en milieu acide un complexe jaune dans le rapport $1Cit/1Fe^{3+}$, pour des solutions 10^{-2} MFe^{3+}. Ce complexe comporte deux fonctions acides dont les *p*K sont approximativement : $pK_1 = 2{,}9$ et $pK_2 = 5{,}7$. Le complexe se dissocie en milieu acide par formation d'acide citrique. En milieu alcalin, les ions OH^- forment avec l'ion ferrique de l'hydroxyde ferrique qui reste à l'état colloïdal sous l'action peptisante du citrate, même présent dans la solution en faible concentration (Ce travail a fait l'objet d'une publication (6)).

---

(4) J. Lambling, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 495.
(5) J. J. Lingane, *Chem. Rev.*, 1941, **1**, 29.
(6) C. Bertin, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 489.

Constante de dissociation du complexe citrique CitFe.

Pour déterminer la constante d'équilibre du complexe citrique CitFe, il suffit de connaître l'activité de l'un des trois ions à l'équilibre :

$$K = \frac{| Fe^{3+} | \ | Cit^{3-} |}{| CitFe |}.$$

Lorsque la solution d'un complexe ferrique contient de l'hydroxyde précipité, l'activité de l'ion ferrique est liée au produit de solubilité de l'hydroxyde ferrique. La connaissance du *p*H de la solution permet de calculer $| Fe^{3+} |$. Malheureusement, cette méthode n'est pas utilisable dans le cas du complexe citrique : dès l'apparition de l'hydroxyde ferrique sous forme colloïdale, le *p*H n'est pas stable et le produit de solubilité est inutilisable ([7]).

Le complexe citrique de l'ion ferrique est jaune. Son maximum d'absorption en fonction de la longueur d'onde est situé à 425 mμ mais la cellule photoélectrique du photocolorimètre utilisé est peu sensible dans cette bande de longueurs d'ondes. Aussi, les méthodes colorimétriques permettant de déduire la concentration du complexe à l'équilibre de sa densité optique donnent des résultats peu précis.

Le complexe thiocyané de l'ion ferrique, $SCNFe^{2+}$ peut servir d'indicateur de la concentration du fer ferrique ([8]) ([9]). Par mélange de thiocyanate, de citrate et de fer ferrique, ce dernier se répartit entre les complexes thiocyané et citrique selon les équilibres suivants :

$$SCN^- + Fe^{3+} \rightleftarrows SCNFe^{2+} \qquad \text{avec} \qquad K_0 = \frac{| Fe^{3+} | \ | SCN^- |}{SCNFe^{2+}}$$

et :

$$Cit^{3-} + Fe^{3+} \rightleftarrows CitFe \qquad \text{avec} \qquad K = \frac{| Fe^{3+} | \ | Cit^{3-} |}{| CitFe |}.$$

Connaissant K_0, la densité optique due au complexe thiocyané et le coefficient d'absorption de ce dernier à une longueur d'onde donnée, on peut calculer K. Cette méthode présente différents inconvénients : la constante d'équilibre K_0 du complexe thiocyané est mal connue. Il existe plusieurs complexes thiocyanés du fer ferrique, $SCNFe^{2+}$, $(SCN)_2Fe^+$, etc., dont les maxima d'absorption sont situés à des longueurs d'ondes voisines. Il faut être sûr que, dans la solution contenant du citrate, le complexe $SCNFe^{2+}$ est seul en concentration

([7]) A. Dumanski et Chalisew, *Kolloid. Z.*, 1929, **47**, 121.
([8]) H. E. Bent et C. L. French, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 568.
([9]) O. E. Lanford et J. J. Kiehl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 291.

importante et que les concentrations des complexes plus riches en SCN^- sont négligeables. La densité optique de la solution décroît rapidement avec le temps, soit par destruction du complexe à la lumière, soit par oxydation du thiocyanate par les ions oxydants de la solution, le fer ferrique en particulier.

Deux méthodes ont successivement été utilisées pour déterminer l'activité du fer ferrique à l'équilibre dans une solution de complexe citrique.

Le potentiel d'oxydo-réduction d'une solution contenant du fer ferrique et du fer ferreux dépend des activités de ces deux ions. En présence de citrate, l'activité du fer ferrique diminue par formation de complexe ; l'activité du fer ferreux reste constante ; le potentiel de la solution diminue. De sa détermination, on peut déduire l'activité du fer ferrique à l'équilibre.

Le salicylate de sodium forme avec le fer ferrique un complexe violet (voir p. 482). Il peut être utilisé comme indicateur de la concentration de l'ion ferrique. Il présente les mêmes avantages que le complexe thiocyané, d'être peu stable en milieu acide et très absorbant dans la bande de longueurs d'onde de 520 mμ. Mais sa densité optique reste constante en fonction du temps et aucun phénomène d'oxydation ne se produit.

I. — Potentiométrie.

La détermination du potentiel d'oxydo-réduction d'une solution ferrique contenant une faible concentration d'ions ferreux, permet de suivre la diminution de l'activité du fer ferrique au cours de l'addition de quantités croissantes de citrate de sodium.

Le potentiel d'une telle solution est donné par la formule :

$$E = E_0 + 0{,}058 \log_{10} \frac{| Fe^{3+} |}{| Fe^{2+} |} .$$

Or l'activité du fer ferreux, $| Fe^{2+} |$, reste constante parce que les complexes ferro-citriques sont très peu stables ou inexistants (pas de vague polarographique d'après [10]). Donc :

$$E = E_1 + 0{,}058 \log_{10} | Fe^{3+} | .$$

Conditions expérimentales. — L'électrode de référence est une électrode au calomel-chlorure de potassium saturé et l'électrode indicatrice un fil de platine poli. Les valeurs de potentiels sont reproductibles à 1 mV près.

---

[10] J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2448.

Les essais ont été réalisés à deux concentrations différentes

Essai 1 : $C_{Fe^{3+}total} = 1{,}025 . 10^{-2}$ M.
$C_{Fe^{2+}total} = 1 . 10^{-3}$ M.
$I = 10^{-1}$. Volume de la solution 100 cm³.
Addition de citrate neutre de sodium. Titre 0,500 M.

Essai 2 : $C_{Fe^{3+}total} = 2{,}050 . 10^{-3}$ M.
$C_{Fe^{2+}total} = 2 . 10^{-4}$ M.
Volume de la solution 100 cm³.
Addition de citrate 0,100 M.

Courbes théoriques. — Supposons l'existence d'un complexe de formule mFe^{3+}, $nCit^{3-}$, parfaitement stable. Comme le citrate réagit quantitativement avec le fer ferrique, la quantité de fer disparue est égale à :

$$\frac{m}{n} . X . C_{Fe^{3+}total} . \frac{|H^+|}{k + |H^+|}$$

si l'on tient compte de l'équilibre :

$$Fe^{3+} \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+ \quad \text{avec} \quad k = \frac{|FeOH^{2+}|\,|H^+|}{|Fe^{3+}|} \quad \text{et} \quad X = \frac{C_{Cit\,total}}{C_{Fe^{3+}total}} .$$

D'où :

$$E_X = E_1 + 0{,}058 \log \left(1 - \frac{m}{n} X\right) C_{Fe^{3+}total} . \frac{|H^+|}{k + |H^+|} .$$

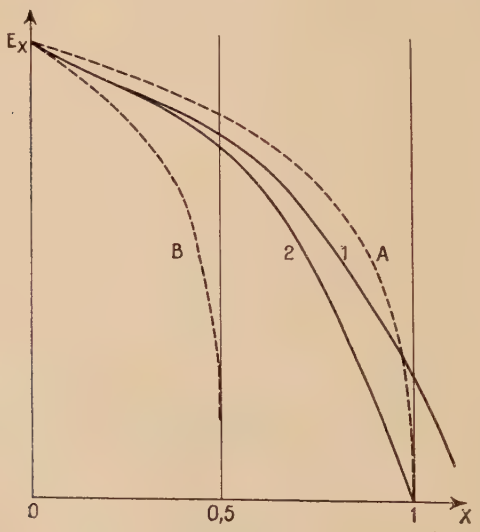


Fig. 6.

Cette équation permet de tracer la courbe théorique, potentiel $E = f(X)$ pour le rapport $\frac{m}{n}$. Les courbes relatives aux valeurs $m = n = 1$ et $m = 2$, $n = 1$ sont tracées sur la figure 6 (courbes A et B).

Au cas où un peu de complexe ferreux se serait formé, E_1, qui est égale à $E_0 - 0{,}058 \log |Fe^{2+}|$, croîtrait avec X puisque $|Fe^{2+}|$ diminuerait. La courbe serait située au-dessus de la courbe correspondante A ou B (fig. 6). Il en est de même si le complexe ferricitrique n'est pas parfait car l'activité du fer ferrique dans la solution diminue moins vite.

Courbes expérimentales. — Les valeurs obtenues au cours de l'essai 1 sont portées dans le tableau III. Les courbes expérimentales correspondant aux essais 1 et 2 sont tracées sur la figure 6 (courbes 1 et 2). Leur position entre les courbes A et B ne peut s'expliquer que par la présence de complexes riches en fer ($m > n$). Comme l'existence du complexe CitFe a été prouvée ([11]), il y a donc un mélange de deux complexes.

Influence du pH. — Plus le milieu est acide, moins la formation de complexe est favorisée parce que l'acide citrique se forme (pK 3,1, 4,3 et 5,7). Le rapport Fe^{3+}/Cit^{3-} croît et c'est le complexe le plus riche en fer ferrique qui se forme au détriment de l'autre.

Influence de la concentration. — Plus le milieu est concentré, plus le complexe dont la formule possède des coefficients m et n élevés a tendance à se former; comme $n = 1$, c'est le complexe le plus riche en Fe^{3+} qui se forme. Par conséquent l'essai 1 contient une proportion plus grande du complexe riche en fer ferrique que l'essai 2, puisque sa concentration est plus grande et son pH plus petit.

Calcul de la constante d'équilibre du complexe CitFe. — Soit C_1 la concentration du complexe CitFe et C_2 la concentration du complexe riche en ions ferriques, par hypothèse $CitFe_2$. En négligeant l'existence de ce dernier on a :

$$C_{Fe^{3+}\,total} = \left(1 + \frac{k}{|H^+|}\right) C_{Fe^{3+}} + C_1 = a C_{Fe^{3+}} + C_1$$

$$C_{Cit^{3-}\,total} = \left(1 + \frac{|H^+|}{10^{-5,7}} + \frac{|H^+|^2}{10^{-10}} + \frac{|H^+|^3}{10^{-13,1}}\right) C_{Cit^{3-}} + C_1 = b C_{Cit^{3-}} + C_1.$$

$$K'_1 = \frac{C_{Cit^{3-}}\, C_{Fe^{3+}}}{C_1} \text{ à force ionique constante.}$$

([11]) O. E. Lanford et J. R. Quinan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 2300.

La valeur de $C_{Fe^{3+}}$ déterminée par potentiométrie (essai 1) permet de calculer K_1' seulement pour $X \geqslant 1$, pour lequel la valeur de $C_{Cit^{3-}}$ obtenue par différence est positive.

Comme le complexe $CitFe_2$ a été négligé, la valeur de K_1' varie quand X varie comme le rapport $C_{Cit^{3-}}/C_1$. C_1 est donc trop grand et $C_{Cit^{3-}}$ trop petit. Donc K_1 diminue quand la quantité de C_2 devient de moins en moins négligeable, c'est-à-dire quand X diminue.

Les valeurs de K_1' sont portées dans le tableau III (colonne 5). La valeur de K_1 est égale ou supérieure à la plus grande valeur trouvée pour K_1' :

$$K_1 \geqq 10^{-11,7}.$$

Calcul de la constante d'équilibre du complexe $1Cit^{3-}$, $2Fe^{3+}$. — Supposons que K_1 est égale à $10^{-11,7}$. Il est possible de calculer K_2 :

$$K_2 = \frac{C_{Cit^{3-}}.(C_{Fe^{3+}})^2}{C_2} \text{ à force ionique constante.}$$

En effet :

$$C_{Cit^{3-}\,total} = bC_{Cit^{3-}} + C_1 + C_2$$
$$C_{Fe^{3+}total} = aC_{Fe^{3+}} + C_1 + 2C_2.$$

D'où :

$$C_1 = 2C_{Cit^{3-}total} - C_{Fe^{3+}total} + C_{Fe^{3+}} - 2C_{Cit^{3-}}$$
$$C_2 = -C_{Cit^{3-}total} + C_{Fe^{3+}total} + C_{Cit^{3-}} - C_{Fe^{3+}}$$

$$C_{Cit^{3-}} = K_1 . \frac{C_1}{C_{Fe^{3+}}} \quad \text{d'où } K_2.$$

Les valeurs de K_2 ainsi calculées sont portées dans le tableau III. K_2 reste sensiblement constant et égal à $10^{-13,9}$. L'hypothèse d'un complexe $1Cit^{3-}$, $2Fe^{3+}$ se trouve ainsi justifiée par la constance des valeurs trouvées pour K_2. A l'aide de cette valeur, K_1 a été calculé (colonne 7 du tableau III). On peut considérer que K_1 est égal à $10^{-11,7}$:

$$10^{-11,8} \leqq K_1 \leqq 10^{-11,5}$$
$$10^{-14,1} \leqq K_2 \leqq 10^{-13,7}.$$

La force ionique des solutions est alors 0,1.

La valeur de K_2, $10^{-13,9}$, établie à force ionique 0,1, a été utilisée pour calculer K_1 à partir des résultats expérimentaux de l'essai 2 ; on obtient :

$$10^{-12,4} \leqq K_1 \leqq 10^{-11,2}.$$

L'écart entre les différentes valeurs de K_1 est plus grand que précédemment ; c'est probablement parce que la valeur de K_2 utilisée, n'ayant pas été calculée à la même force ionique que celle de l'essai 2, est légèrement inexacte.

Remarque. — L'étude potentiométrique a permis de montrer

l'existence du complexe $_1Cit^{3-}$, $_2Fe^{3+}$ que ni la conductimétrie ni les mesures de *p*H n'avaient décelé. Dans cette dernière méthode, il était difficile de le mettre en évidence puisque le domaine d'existence de ce complexe est le milieu acide et une faible concentration de citrate pour une forte concentration de fer ferrique, c'est-à-dire la zone de concentration d'ions H^+ où les variations du *p*H sont peu importantes. Les conclusions obtenues page 497 sont toujours valables.

Tableau III

X	E_1	*p*H	$-\log C_{Fe^{3+}}$	pK'_1	pK_2	pK_1
0	0,553	2,0	2,10			
0,1	0,552		2,20			
0,2	0,550		2,24		13,96	11,66
0,3	0,544		2,35		14,13	11,47
0,4	0,539		2,43		13,95	11,65
0,5	0,533		2,54		13,92	11,66
0,6	0,528	1,96	2,62		13,74	11,80
0,7	0,519		2,78		13,85	11,80
0,8	0,504	1,98	3,03		14,02	11,54
0,9	0,491		3,20		13,88	11,75
0,95	0,483	2,0	3,39		14,06	
1,0	0,473		3,58	12,81		11,58
1,05	0,463	2,04	3,76	12,10		10,68
1,1	0,453	2,05	3,92	11,96		11,91
1,2	0,435	2,14	4,24	11,72		10,42

II. — Colorimétrie.

Principe de la méthode. — Le salicylate de sodium sert d'indicateur de la concentration du fer ferrique. Soit en effet l'équilibre :

$$Cit^{3-} + Fe^{3+} \rightleftarrows CitFe \quad \text{avec} \quad K'_1 = \frac{C_{Cit^{3-}} \cdot C_{Fe^{3+}}}{C_1};$$

K'_1 est la constante du complexe CitFe calculée en négligeant le complexe $CitFe_2$.

Si, à cette solution de complexe citrique, on ajoute du salicylate de sodium de concentration initiale $C_{R\ total}$, l'équilibre précédent est déplacé par :

$$Fe^{3+} + R^{2-} \rightleftarrows RFe^{+} \quad \text{avec} \quad K_0 = \frac{C_{R^{2-}} \cdot C_{Fe^{3+}}}{C_0}$$

si C_0 désigne la concentration du complexe salicylique à l'équilibre.

On a :

$$C_{Fe^{3+}\,total} = aC_{Fe^{+3}} + C'_1 + C_0$$
$$C_{Cit^{3-}\,total} = bC_{Cit^{3-}} + C'_1$$
$$C_{R\,total} = cC_{R^{2-}} + C_0$$

c est un coefficient qui tient compte des différentes formes RH_2, RH^- et R^{2-} sous lesquelles peut se trouver le salicylate dans la solution (voir p. 483) :

$$K'_1 = \frac{(C_{Fe^{3+}\,total} - C'_1 - C_0)(C_{Cit^{3-}\,total} - C'_1)}{abC'_1}.$$

On mesure la densité optique de la solution dans la bande du maximum d'absorption du complexe salicylique (525 mμ).

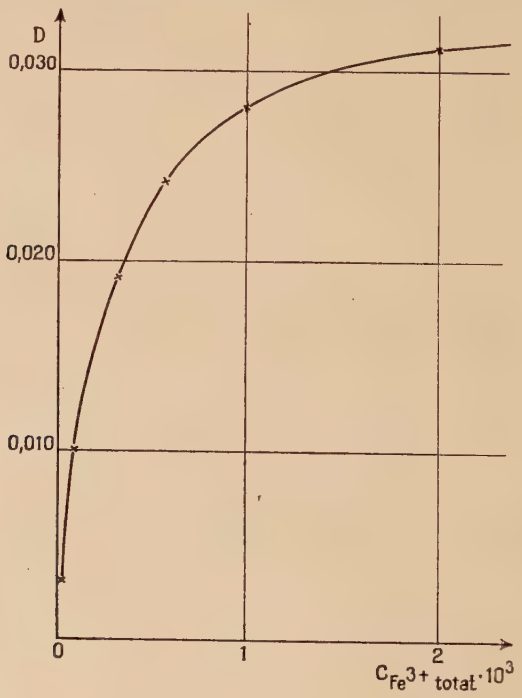


Fig. 7.

Connaissant la densité optique due au complexe salicylique, son coefficient d'absorption dans la bande de longueurs d'onde utilisée et K_0, on peut calculer C_0, $C_{Fe^{3+}}$ et enfin K'_1. Il est également possible de déterminer $C_{Fe^{3+}}$ par le moyen suivant : une courbe d'étalonnage densité optique $D = f(C_{Fe^{3+}total})$ a été tracée en faisant varier la

concentration initiale du fer ferrique d'une solution de pH constant, 1,5, et contenant une concentration constante de salicylate de sodium, $C_{R\ total} = 2.10^{-5}$ M ; la force ionique I est maintenue constante et égale à 0,1 (fig. 7).

Dans la solution citrique de même pH, 1,5, on ajoute du salicylate à la même concentration, 2.10^{-5} M ; comme la concentration du complexe salicylique formée est petite devant la concentration du fer ferrique à l'équilibre, $C_{Fe^{3+}}$, on peut considérer que l'équilibre du complexe ferricitrique n'a pas été déplacé :

$$C_{Fe^{3+}total} - C'_1 = C_0 \neq C_{Fe^{3+}total} = C_1.$$

La différence des densités optiques entre la solution citrique contenant du salicylate et celle n'en contenant pas est due uniquement au complexe salicylique formé. La concentration $C_{Fe^{3+}}$ est déterminée au moyen de la courbe d'étalonnage. K' est donc calculable. Les deux conditions suivantes doivent être remplies pour que la courbe d'étalonnage soit utilisable :

$$C_{R\ total} \ll C_{Fe^{3+}total} \text{ et } C_{Cit^{3-}total} \qquad (1)$$
$$C_0 \ll C_{Fe^{3+}} \text{ à l'équilibre.} \qquad (2)$$

Expériences.

Essai 1	$C_{Fe^{3+}total} = 0{,}0100$ M $C_{Cit^{3-}total} = 0{,}00995$ M	Densité optique D = 0,0805
Essai 2	$C_{Fe^{3+}total} = 0{,}0100$ M $C_{Cit^{3-}total} = 0{,}00995$ M $C_{R\ total} = 2.10^{-5}$ M	Densité optique D = 0,108

Dans les deux essais, le pH est 1,5 et la force ionique 0,1.

Différence des densités optiques : 0,0275.

D'après la courbe d'étalonnage $C_{Fe^{3+}} = 8{,}4.10^{-4}$ dans l'essai 2. La condition (2) est bien remplie puisque C_0 est au plus égale à $C_{R\ total}$ qui est petit devant $C_{Fe^{3+}}$. D'où :

$$C'_1 = C_1 = 91{,}6.10^{-4} \text{ M}$$
$$K'_1 = \frac{8{,}4\ 10^{-4}.7{,}88.10^{-4}}{\frac{10^{-4,5}}{10^{-13,1}}.91{,}6.10^{-4}} = 10^{-12,7}.$$

L'erreur absolue sur la détermination de la différence des densités optiques est de 0,002 unité. L'erreur relative est inférieure à 7 o/o. D'où :

$$6{,}5.10^{-4} \text{ M} \leq C_{Fe^{3+}} \leq 1{,}30.10^{-3} \text{ M}$$
$$10^{-13,0} \leq K'_1 \leq 10^{-11,9}.$$

Cette valeur de K_1 est en bonne concordance avec la valeur trouvée pour $X = 1$ par potentiométrie (essai 1). Dans les deux cas, la force ionique est la même, les concentrations initiales sont identiques et le complexe $CitFe_2$ a été négligé pour effectuer les calculs. Ces deux méthodes permettent donc de donner comme valeur pour K_1' : $10^{-12,5}$.

COMPLEXE LACTIQUE DE L'ION FERRIQUE

Par addition de lactate de sodium à une solution acide de fer ferrique, la solution devient jaune : il y a formation de complexe. Nous avons cherché à en déterminer la formule et la constante d'équilibre.

Préparation de la solution de lactate de sodium. — La solution de lactate de sodium a été préparée à partir d'acide lactique pur $CH_3 - CHOH - CO_2H$; celui-ci est partiellement transformé en acide lactyllactique $CH_3 - CHOH - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CO_2H$. La dilution et surtout le chauffage au bain-marie en favorisent l'hydrolyse.

Un chauffage de 4 heures au bain-marie est nécessaire pour qu'elle soit complète.

Le radical lactique $CH_3 - CHOH - CO_2^-$ est désigné par R^-.

Colorimétrie. — La formule et la constante d'équilibre du complexe ont été déterminées par la méthode des variations continues ([2]). Le salicylate de sodium a également été utilisé comme indicateur de la concentration du fer ferrique à l'équilibre.

Influence du pH. — Les concentrations totales des essais sont : $C_{Fe^{3+}\,total} = C_{R\,total} = 5.10^{-3}$ M. La force ionique est égale à 0,1. La densité optique D de chaque solution a été déterminée pour différents pH (tableau IV).

Tableau IV

pH	1,50	1,70	1,85	2,10	2,15	2,23	2,50	2,70	3,00
D.	0,028	0,062	0,092	0,164	0,181 0,189	0,205	0,271	0,291	0,300

La densité optique de la solution croît avec le *p*H parce que la concentration de R^- augmente, l'acide lactique étant un acide faible de *p*K 3,9. Puis elle tend vers un palier, soit parce que le complexe est complètement formé, soit parce qu'il commence à apparaître l'ion $FeOH^{2+}$.

Vérification de la loi de Beer. — La courbe densité optique $D = f(C_{Fe^{3+}\,total})$, pour des solutions de rapport $C_{R^-\,total}/C_{Fe^{3+}\,total}$ constant et de *p*H constant et égal à 3, est une droite sauf pour les premiers points de la courbe où le complexe n'est pas formé complètement. La densité optique :

$$D = \varepsilon l C_1 \qquad \text{et} \qquad \varepsilon = \frac{D}{l C_1} = \frac{0,145}{2,5 . 10^{-3}}.$$

Comme le complexe est peu absorbant, la détermination de sa constante d'équilibre par la méthode des variations continues sera peu précise.

Méthode des variations continues. — A partir de la courbe $D = f(C_{Fe^{3+}\,total}/C_{Fe^{3+}\,total} + C_{R\,total})$, nous avons calculé les fonctions $Y_{théor}$ et Y telles qu'elles ont été définies page 487.

Le tracé de Y en fonction du rapport $x = C_{Fe^{3+}\,total}/(C_{Fe^{3+}\,total} + C_{R\,total})$ montre l'existence d'un maximum pour $x = 0,5$, donc l'existence d'un complexe $1Fe^{3+}$, $1R^-$, de formule probable : $CH_3-CHOH-CO_2-Fe^{2+}$.

Les expériences ont été effectuées à force ionique constante et égale à 0,1 et à *p*H 2,30.

Calcul de la constante du complexe. — La connaissance de la concentration du complexe au maximum S permet le calcul de la constante :

$$K = \frac{|\,Fe^{3+}\,|\;|\,R^-\,|}{|\,FeR^{2+}\,|}.$$

Soit C_1 la concentration du complexe. On a :

$$C_{R\,total} = \left(1 + \frac{|\,H^+\,|}{1,3\;10^{-4}}\right) C_{R^-} + C_1$$

$$C_{Fe^{3+}\,total} = \left(1 + \frac{10^{-2,6}}{|\,H^+\,|}\right) C_{Fe^{3+}} + C_1.$$

La densité optique de la solution au point S est $D = 0,112$; elle est due principalement au complexe coloré. D'où :

$$C_1 = \frac{D}{\varepsilon l} = \frac{0,112}{0,145} . 2,5 . 10^{-3} = 1,93 . 10^{-3}\ M.$$

Il reste donc :

$$(2,5 - 1,93) . 10^{-3} = 0,57 . 10^{-3} = C_{Fe^{3+}}.$$

En réalité, le fer ferrique absorbe légèrement :

$$\frac{0,063 \times 0,57.10^{-3}}{5.10^{-3}} = 0,007 \text{ unité de densité optique.}$$

L'absorption due au complexe lactique seul est donc $0,112 - 0,007$, et sa concentration exacte :

$$C_1 = \frac{0,105}{0,145} . 2,5.10^{-3} = 1,81.10^{-3} \text{ M.}$$

D'où :

$$K = \frac{(C_{Fe^{3+}\text{total}} - C_1)(C_{R\text{ total}} - C_1)\frac{\gamma_3\gamma_1}{\gamma_2}}{\left(1 + \frac{|H^+|}{1,3.10^{-4}}\right)\left(1 + \frac{10^{-2,6}}{|H^+|}\right)C_1} = 10^{-6,3}.$$

Calcul d'erreur. — Avec la valeur de la constante calculée ci-dessus on peut déterminer la concentration du complexe dans les conditions de concentrations où nous avons cherché à vérifier la loi de Beer. Le calcul montre que celle-ci est sensiblement vérifiée et que le coefficient d'absorption est exact à 8 o/o près.

K est de plus entaché d'une erreur due à la mesure de la densité optique et du *p*H :

erreur sur D : 0,002 unité ;

erreur sur le *p*H : 0,05 unité, d'où une erreur sur la densité optique de 0,014 unité :

$$\frac{dC_1}{C_1} = \frac{0,002 + 0,014 + 0,008}{0,105} = 24 \text{ o/o.}$$

D'où :

$$10^{-7,0} \leq K \leq 10^{-5,8}.$$

Utilisation du complexe ferrisalicylique comme indicateur de la concentration du fer ferrique. — Le principe de la méthode a été exposé page 503. Elle va permettre d'obtenir la valeur de la constante du complexe lactique.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Essai 1	$C_{Fe^{3+}\text{total}} = 10^{-2}$ M $C_{R\text{ total}} = 10^{-2}$ M $p\text{H} = 1,5$ et $I = 6,68.10^{-2}$	Densité optique (écran n° 13) 0,068
Essai 2	$C_{Fe^{3+}\text{total}} = 10^{-2}$ M $C_{R\text{ total}} = 10^{-2}$ M $p\text{H} = 1,5$ et $I = 6,68.10^{-2}$ $C_{Sal\text{ total}} = 2.10^{-5}$ M	Densité optique 0,095

La différence des densités optiques des deux essais est :

$$0,095 - 0,068 = 0,027 \text{ unité.}$$

D'après la courbe d'étalonnage (fig. 7), $C_{Fe^{3+}} = 7{,}2.10^{-4}$ M dans l'essai 2. La concentration du complexe lactique dans les deux essais est sensiblement la même et égale à :

$$C_1 = 10^{-3} - 7{,}2.10^{-4} = 92{,}8.10^{-4}\ \text{M}.$$

D'où :

$$K = 10^{-7{,}3}.$$

Calcul d'erreur. — La densité optique est déterminée à 0,002 unité près, d'où une erreur sur $C_{Fe^{3+}}$ qui est la suivante :

$$6.10^{-4} \leqq C_{Fe^{3+}} \leqq 1{,}15.10^{-3}$$
$$10^{-7{,}5} \leqq K \leqq 10^{-6{,}9}.$$

Nous avons choisi comme valeur de K une valeur commune aux deux domaines d'erreur obtenus par les deux méthodes employées :

$$K = 10^{-6{,}9}.$$

COMPLEXE GLYCOLIQUE DE L'ION FERRIQUE

Les méthodes utilisées pour l'étude du complexe lactique ont été appliquées à l'étude du complexe glycolique du fer ferrique.

Préparation des solutions. — L'acide glycolique $CH_2OH - CO_2H$ forme en solution concentrée différents anhydrides. Par chauffage au bain-marie pendant 5 heures, on favorise l'hydrolyse et le titre acidimétrique de la solution ne varie plus. Le radical glycolique $CH_2OH - CO_2^-$ est désigné par R^- et l'acide par RH.

Colorimétrie. — Par addition de glycolate de sodium dans une solution ferrique acide, il se forme un ou plusieurs complexes de couleur jaune. Le maximum d'absorption de la solution se situe dans la bande de longueurs d'ondes de 440 mμ.

Influence du pH. — Les essais contiennent initialement les concentrations suivantes : $C_{Fe^{3+}\,total} = C_{R\,total} = 5.10^{-3}$ M. La force ionique des essais est 0,11 (tableau V).

Tableau V

pH .	1,40	1,50	1,55	1,66	1,80	2,05	2,25	2,40	2,55
D. .	0,007	0,009	0,014	0,025	0,094	0,166	0,202	0,248	0,270

La densité optique de la solution croît avec le pH, le rapport $C_R-/C_{Fe^{3+}}$ augmentant.

La courbe densité optique $D = f(C_{Fe^{3+}\,total})$, pour des solutions de rapport $C_{R\,total}/C_{Fe^{3+}\,total}$ constant, n'est pas une droite parce que le complexe n'est pas formé quantitativement. La loi de Beer ne peut donc être vérifiée.

Courbe des variations continues. — Par hypothèse, le complexe est supposé suivre la loi de Beer. Le tracé de la courbe des variations continues peut permettre de déterminer la formule du complexe (réf. 2). Elle a été tracée au moyen de solutions de pH 2,20 et de force ionique constante 0,1 (tableau VI). La fonction Y_{exp} définie page 487 a été calculée au moyen des résultats expérimentaux.

Tableau VI

x	$C_{Fe^{3+}\,total}.10^3$	$C_{R\,total}\ 10^3$	D	$D_{Fe^{3+}}$	Y_{exp}
1	5	0	0,027	0,027	0
0,9	4,5	0,5	0,051	0,024	0,027
0,8	4	1	0,073	0,0215	0,0515
0,7	3,5	1,5	0,082	0,019	0,063
0,6	3	2	0,088	0,016	0,072
0,5	2,5	2,5	0,094	0,0135	0,0805
0,4	2	3	0,086	0,011	0,075
0,3	1,5	3,5	0,073	0,008	0,065
0,2	1	4	0,054	0,0055	0,0485
0,1	0,5	4,5	0,030	0,0025	0,0275
0	0	5	0	0	0

La courbe $Y_{exp} = f(x)$ présente un maximum pour $x = 0{,}5$, ce qui montre l'existence du complexe $1Fe^{3+}$, $1R^-$, de formule probable : $CH_2OH - CO_2Fe^{2+}$.

Utilisation du complexe ferrisalicylique comme indicateur de la concentration de l'ion ferrique. — La méthode a été exposée page 503. Nous l'avons appliquée pour déterminer la constante du complexe glycolique de l'ion ferrique. Les deux essais suivants ont été réalisés :

Essai 1 :
- $C_{Fe^{3+}\,total} = 10^{-3}$ M
- $C_{R\,total} = 10^{-2}$ M
- pH = 1,50
- Densité optique de la solution dans la bande de longueurs d'ondes de 540 mμ : 0,0645.

Essai 2 :
- $C_{Fe^{3+}\,total} = 10^{-3}$ M
- $C_{R\,total} = 10^{-2}$ M
- $C_{Sal\,total} = 2.10^{-5}$ M
- pH = 1,5
- Densité optique : 0,0845.

D'après la courbe d'étalonnage, la concentration du fer ferrique à l'équilibre $C_{Fe^{3+}}$ est : 3.10^{-4} M. D'où :

$$K = \frac{C_{Fe^{3+}} . (C_{R\ total} - C_{Fe^{3+}total} + C_{Fe^{3+}})}{(C_{Fe^{3+}total} - C_{Fe^{3+}})\left(1 + \frac{|H^+|}{10^{-3,82}}\right)}$$

$$K = 10^{-4,7}.$$

Calcul d'erreur. — L'erreur sur la détermination de la densité optique est de 0,002 unité, d'où une erreur sur $C_{Fe^{3+}}$, d'après la courbe d'étalonnage, de :

$$2.10^{-4}\ M \leq C_{Fe^{3+}} \leq 4,8.10^{-4}\ M$$
$$10^{-4,9} \leq K \leq 10^{-4,3}.$$

COMPLEXES CITRIQUES DE L'ALUMINIUM ET DU CÉRIUM CÉREUX

Précipitation de l'hydroxyde d'aluminium.

La méthode de détermination du *p*H de solutions citriques de fer ferrique va être appliquée à des solutions citriques de l'ion aluminium Al^{3+}. Il est nécessaire, au préalable, de tracer la courbe de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium en l'absence d'ions complexants.

Précipitation de l'hydroxyde d'aluminium à froid. — Une solution de soude $1,004.10^{-1}$ M est ajoutée à une solution d'aluminium trivalent de concentration initiale $C_{Al^{3+}total} = 0,992.10^{-1}$ M. Le volume de la solution est de 100 cm³. Le *p*H est mesuré et la courbe $pH = f$ (cm³ de soude ajoutés) est tracée (courbe 1, fig. 8). Cette courbe expérimentale est située au-dessous de la courbe théorique calculée en supposant que, seul, l'hydroxyde d'aluminium se forme selon la réaction : $Al^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows \underset{\downarrow}{Al(OH)_3}$ et que sa précipitation est régie par la relation $s = |Al^{3+}|\ |OH^-|^3$, s étant le produit de solubilité de l'hydroxyde. L'équation de la courbe théorique est :

$$pH = \frac{1}{3} \log \frac{k}{s}\left(1 - \frac{x}{3}\right) C_{Al^{3+}total}$$

($k = |H^+|\ |OH^-|$ et $xC_{Al^{3+}total}$ représente la concentration de la soude ajoutée (courbe 2).

Comme la pente de la courbe expérimentale est supérieure à celle de la courbe théorique, on peut supposer ([12]) qu'il se forme des ions intermédiaires, $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ ou condensés, qui mettent en jeu moins de $3H^+$.

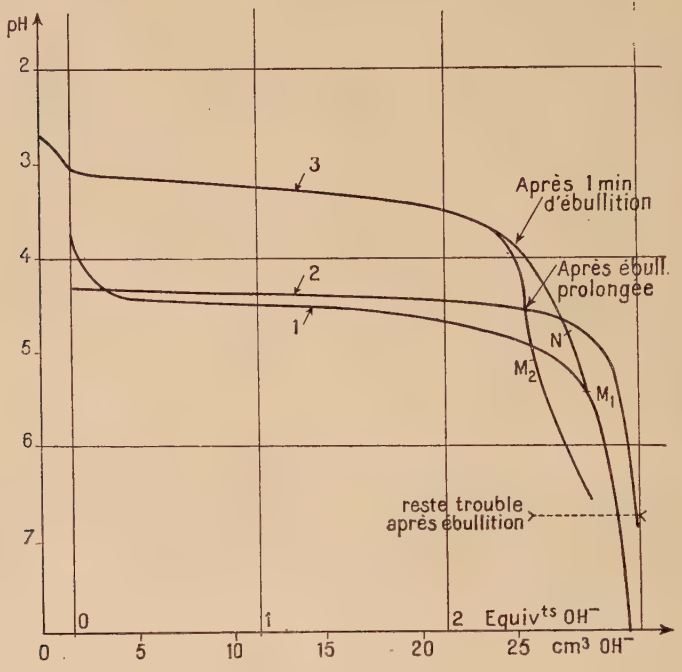


Fig. 8.

Détermination du *p*H après ébullition des solutions et refroidissement. — La courbe $pH = f$ (cm^3 de soude ajoutée), obtenue après avoir porté à ebullition et refroidi la solution, est tracée sur la figure 8 (courbe 3). On constate que le *p*H diminue. Tout trouble disparaît ; l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ semble se redissoudre au profit d'ions basiques d'une manière analogue à l'hydroxyde de gallium ([12]). Le *p*H croît ensuite et le trouble ne disparaît plus complètement. Plus l'ébullition est prolongée, plus la croissance du *p*H est rapide et plus l'abscisse du point M_1 diminue (après une ébullition de 10 minutes, l'abscisse de M_2 correspond à 2,5 équivalents de soude environ).

Les résultats sont reproductibles.

([12]) S. Lacroix, *Thèse Paris*, 1949, 3 à 10.

Existence de l'acétate basique d'aluminium. — Les résultats précédents nous ont amené à rechercher si l'acétate basique d'aluminium existe. Par addition d'une solution d'acétate de sodium à une solution d'aluminium trivalent, dans des conditions de concentrations, *p*H et température bien définies, il se forme un précipité blanc. On admet en général l'existence d'un acétate basique d'aluminium et sa fabrication fait même l'objet de brevets ([13]) ; le mélange des réactifs de concentrations au moins moléculaires est effectué à chaud. Ce phénomène a été étudié ici par détermination du *p*H de solutions d'aluminium de concentration $C_{Al^{3+}\,total} = 9{,}92 \cdot 10^{-3}$ M et contenant différentes concentrations d'acétate de sodium, à 15° et après ébullition et refroidissement à 15° des solutions. RH désigne l'acide acétique.

Détermination du pH des solutions à 15°. — Par addition à froid d'acétate de sodium, on forme un complexe peu stable, s'il existe; en effet, la courbe de neutralisation d'une solution d'aluminium trivalent, $pH = f$ (cm³ de soude), est très peu déformée en présence d'acétate.

Détermination du pH d'une solution d'aluminium et d'acétate après ébullition. — Par ébullition d'une solution d'aluminium de concentration $C_{Al^{3+}\,total} = 9{,}92 \cdot 10^{-3}$ M contenant de l'acide acétique de concentration $C_{R\ total} = 9{,}92 \cdot 10^{-2}$ M, il apparaît un précipité blanc avant la fin de neutralisation de l'acidité libre. Le *p*H mesuré après refroidissement de la solution est 4,8. Etant donné la valeur de ce *p*H, le précipité peut être uniquement constitué par de l'hydroxyde d'aluminium. Il est plus volumineux que le précipité observé au même *p*H, en l'absence d'acétate (point N, fig. 8), soit parce qu'il précipite un acétate d'aluminium peu soluble en même temps que l'hydroxyde, soit parce que la floculation de ce dernier est favorisée par la présence des ions acétiques. La filtration du précipité est lente et ne s'effectue facilement que lorsque le *p*H est supérieur à 7. Même pour une telle valeur de *p*H, la précipitation de l'aluminium n'est pas quantitative : 2 o/o de la concentration initiale reste dans le filtrat. Cette perte semble due à la formation d'un complexe acétique de l'aluminium, peu stable, et il semble que l'hydroxyde d'aluminium précipite seul, sans acétate basique, entraînant des ions acétiques par adsorption.

Dans les méthodes de séparation de l'aluminium par les acétates, le tampon acétique utilisé a toujours un *p*H supérieur à 5. On effectue probablement la précipitation de l'hydroxyde à un *p*H convenable, en favorisant sa floculation par la présence des ions acétiques.

([13]) GMELINS, *Aluminium*, 35, BI, 295 à 300.

Complexe citrique de l'ion aluminium.

L'ion aluminium est difficile à réduire et il n'est pas coloré ainsi que ses complexes, en général. Aussi la potentiométrie, la polarographie et la spectrophotométrie ne permettent pas souvent d'étudier la formation des complexes de l'ion aluminium. Comme c'est un acide faible formant les ions $AlOH^{++}$, $Al(OH)_2^{+}$, et un précipité d'hydroxyde $Al(OH)_3$, le pH de la solution du complexe peut fournir des renseignements sur la concentration de l'ion aluminium à l'équilibre. C'est par mesures de pH que le complexe citrique de cet ion a été étudié. Malheureusement, l'acide citrique étant un acide faible par ses trois acidités, beaucoup de facteurs font varier le pH et le choix de cette variable n'est donc pas excellent. Elle a cependant pour intérêt de mettre en évidence les fonctions acides de ce complexe de l'ion aluminium.

$CitH_3$ désigne l'acide citrique $HCO_2-CH_2-\underset{\displaystyle CO_2H}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH)-CH_2-CO_2H$.

Variation du pH d'une solution d'aluminium en fonction de sa concentration de citrate. — Une solution acide d'aluminium de concentration $C_{Al^{3+}total} = 9{,}92 \cdot 10^{-3}$ M et $C_{H^{+}total} = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ M est additionnée

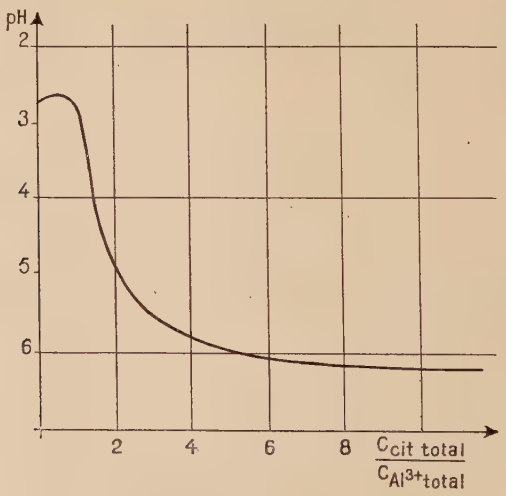


Fig. 9.

de citrate de sodium neutre et le pH est mesuré. Sur la figure 9 est tracée la courbe $p\mathrm{H} = f$ (équivalents de citrate ajoutés). Le pH diminue légèrement d'abord puis croît après l'addition de 1 équivalent.

S'il ne se formait aucun complexe, le pH devrait croître constamment, des ions H^+ étant consommés aux cours des réactions :

$$Cit^{3-} + H^+ \rightleftarrows CitH^{2-} \qquad pK_3 = 5,7 \qquad (1)$$
$$CitH^{2-} + H^+ \rightleftarrows CitH_2^- \qquad pK_2 = 4,3 \qquad (2)$$
$$CitH_2^- + H^+ \rightleftarrows CitH_3 \qquad pK_1 = 3,1 \qquad (3)$$

Si les ions formant le complexe sont Cit^{3-} et $Al(OH)^{2+}$ ou $Al(OH)_2^+$, on doit constater la libération d'ions H^+ par suite de la réaction : $Al^{3+} \rightleftarrows Al(OH)_n + nH^+$. Lorsqu'il reste dans la solution du citrate en excès, celui-ci consomme des ions H^+ par déplacement des équilibres (1), (2) et (3). Il faut que le citrate soit en excès suffisant pour que le pH croisse ; c'est ce que l'on observe (fig. 9). Pour 1 équivalent de citrate ajouté, le pH de la solution est supérieur de 0,1 unité au pH initial de la solution. Pour 1,5 et pour 2 équivalents, le pH augmente notablement, indiquant la présence de citrate en excès.

Précipitation de l'hydroxyde d'aluminium en présence de citrate. — Une solution acide d'aluminium de concentrations initiales $C_{Al^{3+}\,total} = 9,92.10^{-3}$ M et $C_{H^+\,total} = 1.6.10^{-3}$ M et contenant du citrate de sodium de concentration $C_{Cit\ total}$ est additionnée de soude 0,1004 N. Le pH est mesuré et les courbes $pH = f$ (cm³ soude ajoutés) construites pour différentes valeurs du rapport $C_{Cit\ total}/C_{Al^{3+}\,total}$. Chaque courbe et chaque solution sont désignées par la valeur de ce rapport (fig. 10).

Courbe 0 (courbe de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium en l'absence de citrate).

Courbe 1/4 et 1/2. — Par formation du complexe, la concentration de l'aluminium à l'équilibre est inférieure à sa concentration dans la solution 0. La courbe de précipitation devrait donc être située à un pH supérieur à celui de la courbe 0. Au contraire, le pH des solutions 1/4 et 1/2 est plus petit. L'équilibre s'établit lentement. Le pH croît ensuite rapidement et les courbes 1/4 et 1/2 coupent la courbe 0. Le pH est peu stable et la fin des courbes n'a pu être obtenue. La solution reste claire jusqu'aux points A et B.

La concentration des ions H^+ est plus élevée que dans la solution 0 : il y a apparition de fonctions acides, provenant du complexe citrique. Ce sont des fonctions acides faibles puisque le pH initial des solutions a à peine varié. Supposons que le complexe entre 1 ion citrique et 1 ion aluminium soit formé quantitativement ; la concentration de l'aluminium sous forme de complexe est égale à $C_{Al^{3+}total}/4$ et à $C_{Al^{3+}total}/2$, respectivement. La longueur du palier de neutralisation dans chaque cas correspond environ (fig. 10) à $2C_{Al^{3+}total}/4$ et

à $2C_{Al^{3+}total}/2$, c'est-à-dire que pour chaque ion aluminium complexé, on neutralise par la soude deux ions H^+.

Courbe 1. — Le *p*H de la solution 1 est supérieur de 0,1 unité au *p*H de la solution 0.

Le complexe de formule 1 citrate, 1 aluminium n'est stabilisé ni par un excès d'ions citriques ni par un excès d'ions aluminium et

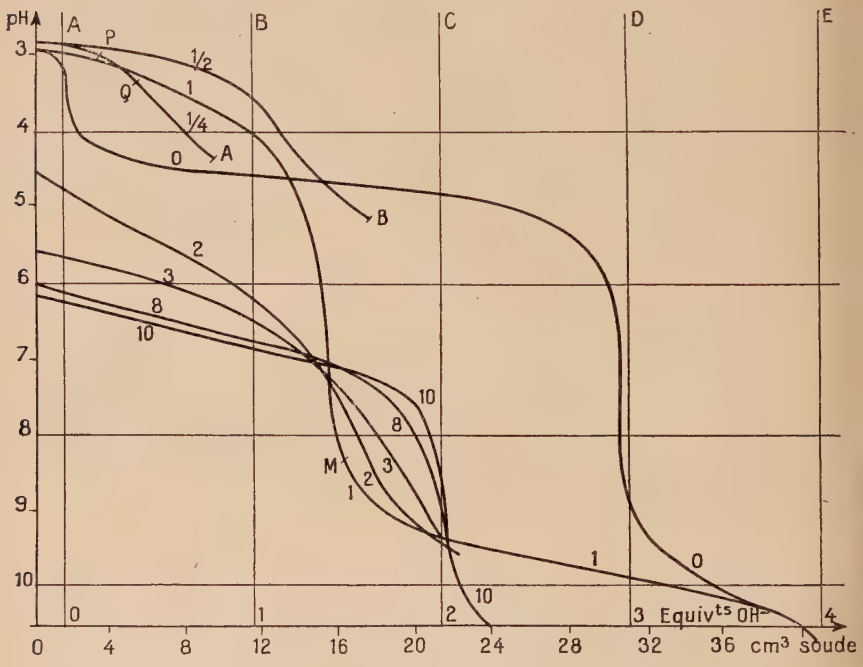


Fig. 10.

c'est pourquoi le palier de neutralisation n'a pas une longueur de deux équivalents mais seulement de 1,3 équivalent.

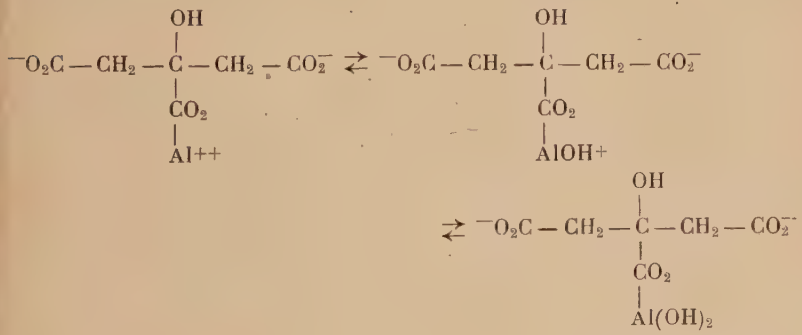
Courbes 2 à 7. — Le *p*H initial de la solution 2 est supérieur de 1,75 unité au *p*H de la solution 0. L'excès de 1 citrate dans la solution du complexe 1 citrate, 1 aluminium, devrait donner un *p*H de 7 environ par déplacement des équilibres 1, 2 et 3. Le *p*H de 4,6 seulement montre bien qu'il est apparu des ions H^+ dans la solution qui sont neutralisés par addition de soude. Plus le rapport $C_{Cit\ total}/C_{Al^{3+}total}$ est élevé, plus le palier de neutralisation des acidités du complexe augmente de longueur.

Courbes 8 à 15. — Le *p*H est stable. La longueur du palier de

neutralisation est de deux équivalents, quelle que soit la valeur du rapport $C_{Cit\ total}/C_{Al^{3+}total}$.

Le complexe 1 citrate, 1 aluminium présente des propriétés analogues au complexe ferricitrique (cf. p. 497). En effet, il possède deux acidités faibles. L'ion aluminium étant un acide plus faible que l'ion ferrique, le palier de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium est situé à un *p*H moins acide que le palier de précipitation de l'hydroxyde ferrique. La concentration des ions H^+ et le *p*H varient beaucoup plus par apparition des fonctions acides du complexe que dans les solutions ferriques où l'apparition des ions H^+ ne devient appréciable que pour des rapports supérieurs à 1. De même que dans les solutions ferriques, les ions citriques semblent agir comme peptisant de l'hydroxyde, la courbe de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium étant déformée. On arrive cependant à floculer l'hydroxyde en mettant un important excès de sulfate de sodium neutre dans les conditions suivantes : solution de *p*H 8,45 (point M) et dans laquelle $C_{Cit\ total}/C_{Al^{3+}total} = 1$ et $C_{SO_4Na_2}/C_{Al^{3+}total} = 10$.

Formule du complexe. — Le complexe 1 citrate, 1 aluminium se formant, le citrate a presque complètement disparu de la solution 1. Par addition de soude, ses deux acidités faibles sont neutralisées et l'on obtient successivement les trois formes suivantes :



Les fonctions acides qui apparaissent sont probablement fixées sur l'aluminium. Cela revient à considérer que l'ion citrique forme selon le *p*H de la solution un complexe avec les ions Al^{3+}, $AlOH^{2+}$ et $Al(OH)_2^+$ successivement. Cette hypothèse est en accord avec les expériences suivantes :

Par ébullition d'une solution d'aluminium, on favorise la formation d'ions intermédiaires (cf. p. 495) et le *p*H diminue. Toutes les courbes de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium en présence de citrate ont été effectuées dans les mêmes conditions de concentrations que le

réseau décrit précédemment (cf. p. 515) : mais le pH a été mesuré en chaque point après avoir porté la solution à ébullition pendant une minute et l'avoir refroidie. Le réseau de courbes ainsi obtenu coïncide parfaitement avec celui effectué à froid. L'équilibre à froid était réalisé seulement après une attente de 30 minutes au moins après la préparation de l'essai. Après ébullition et refroidissement, le pH est stable et ne varie pas avec le temps : l'ébullition, qui favorise la formation des ions intermédiaires, a accéléré la formation des ions complexes CitAlOH et $CitAl(OH)_2$.

Calcul de la constante d'équilibre du complexe CitAl. — On peut considérer que tout le citrate a disparu sous forme de complexe dans la solution de rapport $C_{Cit\ total}/C_{Al^{3+}total} = 1/4$, puisque le palier de neutralisation correspond à $2C_{Al^{3+}total}/4$. La précipitation de l'hydroxyde ne commence qu'après la neutralisation de l'acidité libre de la solution et des acidités du complexe. On constate ainsi, d'après la courbe 1/4, que les constantes d'acidité du complexe K'_1 et K'_2 sont environ égales à 10^{-3} et $10^{-3,4}$ (pH des points P et Q pour lesquels on suppose que la concentration de la forme acide est égale à la concentration de la forme basique d'où : $pH_P = pK'_1$ et $pH_Q = pK'_2$).

La connaissance du pH initial des solutions 1/4, 1/2 et 1 permet de calculer la constante du complexe CitAl, à force ionique constante 0,1. En effet, on peut écrire, C_1 étant la concentration du complexe CitAl à l'équilibre :

$$C_{H^+total} = C_{H^+} + C_{CitH^{2-}} + 2C_{CitH_2^-} + 3C_{CitH_3} - C_{CitAlOH} - 2C_{CitAl(OH)_2}$$

Ces différentes concentrations peuvent s'exprimer en fonction de $C_{Cit^{3-}}$ et de C_1, puisque les constantes d'acidité de l'acide citrique, K_1, K_2, K_3 et celles du complexe, K'_1, K'_2, sont connues :

$$K'_1 = \frac{C_{CitAlOH}\,|\,H^+\,|}{C_1} \qquad \text{et} \qquad K'_2 = \frac{C_{CitAl(OH)_2}\,|\,H^+\,|}{C_{CitAlOH}}$$

$$C_{H^+total} = C_{H^+} + \left(\frac{\gamma_3\,|\,H^+\,|}{\gamma_2 K_3} + \frac{2\gamma_3\,|\,H^+\,|^2}{\gamma_1 K_2 K_3} + \frac{3\gamma_3\,|\,H^+\,|^3}{K_1 K_2 K_3}\right) C_{Cit^{3-}} - \left(\frac{K'_1}{|\,H^+\,|} + 2\,\frac{K'_1 K'_2}{|\,H^+\,|^2}\right) C_1$$

ou, en appelant b et d les coefficients de $C_{Cit^{3-}}$ et de C_1 :

$$C_{H^+total} = C_{H^+} + bC_{Cit^{3-}} - dC_1.$$

Connaissant le pH, b et d sont calculables ; une deuxième relation lie les concentrations $C_{Cit^{3-}}$ et C_1 :

$$C_{Cit\ total} = C_{Cit^{3-}} + C_{CitH^{2-}} + C_{CitH_2^-} + C_{CitH_3} + C_1 + C_{CitAlOH} + C_{CitAl(OH)_2}$$

ou :

$$C_{Cit\ total} = \left(1 + \frac{\gamma_3 \mid H^+ \mid}{\gamma_2 K_3} + \frac{\gamma_3 \mid H^+ \mid^2}{\gamma_1 K_2 K_3} + \frac{\gamma_3 \mid H^+ \mid^3}{K_1 K_2 K_3}\right) C_{Cit^{3-}} + \left(1 + \frac{K'_1}{\mid H^+ \mid} + \frac{K'_1 K'_2}{\mid H^+ \mid^2}\right) C_1.$$

Si l'on appelle a et c les coefficients de $C_{Cit^{3-}}$ et de C_1, on peut écrire :

$$C_{Cit\ total} = aC_{Cit^{3-}} + cC_1.$$

Connaissant le pH, a et c sont également calculables.

On en déduit :

$$C_{Cit^{3-}} = \frac{c(C_{H^+ total} - C_{H^+}) + d(C_{Cit\ total})}{ad + cb}$$

$$C_1 = \frac{C_{Cit\ total} - aC_{Cit^{3-}}}{c}$$

$$C_{Al^{3+}} = C_{Al^{3+} total} - cC_1.$$

On voit que les concentrations du complexe et des ions aluminium à l'équilibre sont déduites de la détermination de $C_{Cit^{3-}}$. Il est donc nécessaire que celle-ci soit connue avec précision et c'est pourquoi les essais contenant un excès important de citrate (rapport $C_{Cit\ total}/C_{Al^{3+} total} > 1$) n'ont pas été utilisés.

On en déduit :

$$K = \frac{C_{Cit^{3-}} . C_{Al^{3+}}}{C_1}.$$

Les résultats sont portés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

pH	$\frac{C_{Cit^{3-}\ total}}{C_{Al^{3+}\ total}}$	$\log a$	$\log b$	$\log c$	$\log d$	$\log C_{Cit^{3-}}$	$\log C_{Al^{3+}}$	C_i	pK
2,70	1/4	4,28	4,71	0,20	— 0,15	— 7,09	— 2,85	— 2,27	7,7
2,82	1/2	4,11	4,49	0,29	+ 0,09	— 6,76	— 2,67	— 2,40	7,0
2,94	1	4,13	4,45	0,34	+ 0,17	— 6,71	— 2,60	— 2,47	6,8

La constante d'équilibre du complexe citrique de l'aluminium a pour valeur $K = 10^{-7}$; il possède deux fonctions acides dont les pK sont approximativement 3,0 et 3,4 ; en présence d'ions citriques,

l'hydroxyde d'aluminium est probablement sous forme colloïdale. Ce complexe présente donc de nombreuses analogies avec le complexe ferricitrique.

Complexe tricarballylique de l'ion aluminium.

L'acide tricarballylique est le triacide de formule :

$$CO_2H - CH_2 - \underset{\displaystyle CO_2H}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CO_2H ;$$

l'acide citrique comporte en plus une fonction alcool fixée sur le carbone central ; les fonctions acides du complexe citrique de l'ion aluminium ont souvent été expliquées par la fixation de Al^{3+} sur la

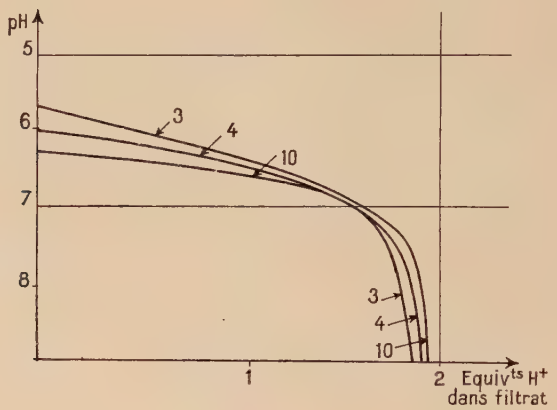


Fig. 11.

fonction alcool. Nous avons cherché si l'aluminium donne avec l'acide tricarballylique un composé susceptible de libérer des ions H^+.

Par addition de tricarballylate de sodium neutre à une solution acide d'aluminium, il se forme un précipité blanc. Les concentrations initiales d'aluminium et des ions H^+ dans la solution sont : $C_{Al^{3+}total} = 9{,}92 \cdot 10^{-3}$ M et $C_{H^+total} = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ M. Dans les trois essais, le rapport $C_{R\ total}/C_{Al^{3+}total}$ est successivement 3,4 et 10. Le précipité blanc obtenu chaque fois est filtré. Si tous les ions aluminium sont dans le précipité, ce que l'on vérifie à 2 o/o près, le filtrat ne contient que l'excès de tricarballylate et les ions H^+ de l'acidité libre initiale. Celle-ci est neutralisée par 1,6 cm³ de soude $1{,}004 \cdot 10^{-1}$ N. Une addition supplémentaire de soude doit faire croître rapidement le *p*H,

puisqu'il ne reste plus d'ions H^+ dans la solution. L'expérience ne confirme pas cette hypothèse. On constate en effet que des ions H^+ ont apparu dans la solution dans la proportion de $2H^+$ pour $1Al^{3+}$, à 5 o/o près par défaut (courbes 3, 4 et 10, fig. 11). L'existence de ces ions H^+ ne peut s'expliquer par la présence de fonctions hydroxyles. Etant donné l'analogie des formules des deux acides tricarballylique et citrique, on peut supposer que le composé peu soluble est formé avec l'ion $Al(OH)_2^+$, comme la deuxième forme basique du complexe ferricitrique. La fonction hydroxyle aurait peut-être pour effet de solubiliser le composé et c'est pourquoi le tricarballylate ferrique serait peu soluble alors que le complexe ferricitrique l'est.

Précipitation de l'hydroxyde céreux.

La formation de complexes entre le cérium céreux et l'acide citrique a également été étudiée par détermination du *p*H de solutions céreuses contenant du citrate de sodium. Il est donc nécessaire au préalable de tracer la courbe de précipitation de l'hydroxyde céreux.

La solution céreuse est stable à l'air en milieu acide, le potentiel normal du système céreux-cérique étant 1,40 volt à *p*H 0. Dès l'apparition d'hydroxyde céreux, vers *p*H 7, le potentiel diminue et l'hydroxyde s'oxyde à l'air ; il a été nécessaire d'opérer sous atmosphère d'hydrogène. Les concentrations initiales de la solution céreuse acide sont : $C_{Ce^{3+}\text{total}} = 1{,}057 . 10^{-2}$ M et $C_{H^+\text{total}} = 3{,}8 . 10^{-3}$ M.

Par addition de soude 0,1001 N, l'acidité libre est d'abord neutralisée ; le *p*H de la solution est stable en fonction du temps. L'hydroxyde précipite ensuite. L'équilibre entre l'hydroxyde $Ce(OH)_3$, les ions Ce^{3+}, H^+ et OH^- et peut-être des ions intermédiaires est probablement lent à s'établir car les valeurs de *p*H ne sont stables qu'après 24 heures d'attente. Le précipité a tendance à s'accumuler sur la paroi de l'électrode de verre et les indications fournies par celles-ci ne sont stables que 10 minutes après que l'électrode a été plongée dans la solution.

Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde. — Le produit de solubilité de l'hydroxyde céreux $s = | Ce^{3+} | \ | OH^- |^3$ a été calculé en supposant qu'il ne se forme aucun ion intermédiaire. Le *p*H de début de précipitation de l'hydroxyde en milieu perchlorique ou nitrique est 7,6. La force ionique est égale à $5{,}6 . 10^{-2}$. D'où :

$$s = 10^{-2} \times | 10^{-6{,}6} |^3 \times 10^{-0{,}9} = 10^{-22{,}7}.$$

En réalité, il se forme probablement des ions intermédiaires, étant donné l'arrondi présenté par la courbe, au début du palier de précipitation ([12]) (courbe 0, fig. 12).

La précipitation de l'hydroxyde a également été effectuée à partir de solutions chlorhydrique et sulfurique de cérium céreux.

Le pH de début de précipitation est plus élevé en présence d'ions chlorhydriques, $p\mathrm{H} = 7{,}9$, et en présence d'ions sulfuriques, $p\mathrm{H} = 8{,}0$ (C_{Cl^-} ou $C_{SO_4^{2-}} = 10^{-1}$ M). La concentration des ions Ce^{3+} a diminué probablement par formation de complexes.

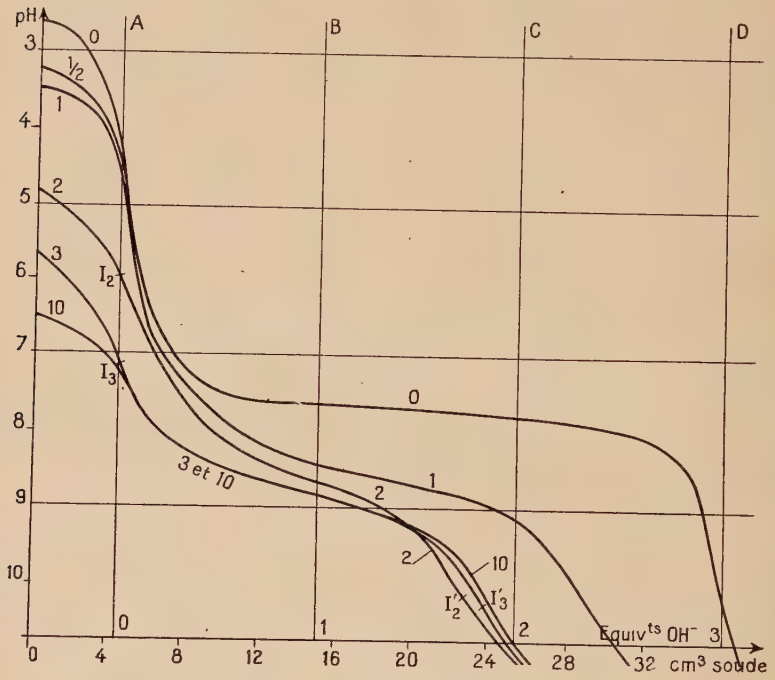


Fig. 12.

Complexe citrique de l'ion céreux.

La formation de complexes entre le cérium céreux et l'acide citrique a été étudiée par détermination du pH de solutions céreuses en présence de citrate. Les mesures sont effectuées sous atmosphère d'hydrogène.

Les concentrations initiales de la solution céreuse acide sont $C_{Ce^{3+}\text{total}} = 1{,}057 \cdot 10^{-2}$ M et $C_{H^+\text{total}} = 3{,}8 \cdot 10^{-3}$M. Chaque solution est désignée par la valeur du rapport $C_{Cit\ total}/C_{Ce^{3+}\text{total}}$ et la courbe $p\mathrm{H} = f$ (cm³ de soude ajoutée) est tracée pour chaque valeur de ce rapport

(fig. 12). La courbe de précipitation de l'hydroxyde céreux en l'absence de citrate est représentée par la courbe o.

Courbes 1/2 et 1. — Par mélange de la solution céreuse et du citrate trisodique, il se forme un précipité blanc. Le *p*H de début de précipitation de ce composé peu soluble a été déterminé. Il n'est pas oxydable à l'air. Après la fin de neutralisation de l'acidité libre, de l'hydroxyde céreux apparaît ; les mesures de *p*H deviennent alors difficiles à effectuer et le précipité d'hydroxyde s'oxyde à l'air, devenant jaune.

Courbe 2. — Le précipité blanc apparu à partir de *p*H 2,9 se redissout à *p*H 5,16. La courbe présente un palier dont la longueur entre les deux points d'inflexion I_2 et I'_2 est de 1,8 équivalent de soude environ. Aucun trouble n'apparaît.

Courbes 3 à 10. — La solution reste limpide quel que soit le *p*H. On ne voit aucun précipité même en milieu acide. Le palier de neutralisation a pour longueur, entre les deux points d'inflexions I_3 et I'_3, 1,85 équivalent environ.

Composé peu soluble. — Sa formule a été déterminée par gravimétrie ([14]). Il est constitué d'un ion citrique et d'un ion céreux. On peut calculer son produit de solubilité connaissant le *p*H de début de précipitation de ce composé. Le calcul de $s = |\,Cit^{3-}\,|\;|\,Ce^{3+}\,|$ a été effectué pour différents rapports $C_{Cit\ total}/C_{Ce^{3+}total}$. On a :

$$C_{Cit\ total} = \left(1 + \frac{\gamma_3 \,|\, H^+ \,|}{\gamma_2 K_3} + \frac{\gamma_3 \,|\, H^+ \,|^2}{\gamma_1 K_3 K_2} + \frac{\gamma_3 \,|\, H^+ \,|^3}{K_3 K_2 K_1}\right) C_{Cit^{3-}} + P_{soluble}.$$

$$C_{Ce^{3+}total} = C_{Ce^{3+}} + P_{soluble}.$$

$P_{soluble}$ représente la partie soluble du précipité que l'on suppose négligeable :

$$s = C_{Ce^{3+}} . C_{Cit^{3-}} . \gamma_3 . \gamma_3.$$

Les résultats sont portés dans le tableau VIII.

On voit que le produit de solubilité du composé peu soluble CitCe reste sensiblement constant et a pour valeur $s = 10^{-8,4}$.

([14]) O. Holmberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1907, 53, 90.

Tableau VIII

$\frac{C_{Cit^{3-}total}}{C_{Ce^{3+}total}}$	pH	Volume solution	$C_{Cit^{3-}}$	s
1/2	3,40	97 cm³	$10^{-5,19}$	$10^{-8,3}$
1	2,95	74 cm³	$10^{-5,82}$	$10^{-8,9}$
1	3,36	187 cm³	$10^{-5,50}$	$10^{-8,4}$
2	2,90	63 cm³	$10^{-5,49}$	$10^{-8,75}$
2	3,00	97 cm³	$10^{-4,67}$	$10^{-7,9}$

Complexe citrique du cérium céreux. — Lorsque le rapport $C_{Cit\ total}/C_{Ce^{3+}total}$ croît, aucun précipité ne se forme dans la solution. C'est que l'excès d'ions citriques favorise la formation d'un complexe entre l'ion céreux et deux ou plusieurs ions citriques ; la concentration du composé peu soluble (et *a fortiori* celle de l'ion Ce^{3+}) devient suffisamment petite pour que son produit de solubilité ne soit pas dépassé. Le complexe possède des fonctions acides faibles, puisque par addition de soude, on constate l'existence d'un palier de neutralisation d'une longueur de deux équivalents de soude environ pour un ion céreux.

Les hypothèses précédemment utilisées pour expliquer la forme des courbes $p\mathrm{H} = f$ (cm³ de soude ajoutée) dans le cas des complexes citriques du fer ferrique et de l'aluminium, ne permettent pas d'expliquer la forme de ces courbes dans le cas présent (cf. p. 497 et p. 514).

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Complexe de l'ion ferrique	Résultat	Méthode utilisée et précision
Complexes citriques	Formule du premier complexe : 1 Cit. 1 Fe^{3+} Possède deux fonctions acides	Précipitation de $Fe(OH)_3$ en présence de citrate. Mesure du pH Conductimétrie.
	Constante : $10^{-11,7}$ (force ionique = 0,1)	Potentiométrie : $10^{-11,8} \leq K \leq 10^{-11,5}$. Colorimétrie (salicylate indicateur de l'activité de l'ion ferrique).
	Formule du deuxième complexe : 1 Cit, 2 Fe^{3+} Constante : $10^{-13,9}$ (force ionique = 0,1)	Potentiométrie : $10^{-14,1} \leq K \leq 10^{-13,7}$.
Complexe lactique	Formule : $CH_3 - CHOH - CO_2 - Fe^{2+}$	Colorimétrie (variations continues).
	Constante : $10^{-6,4}$ $10^{-7,1}$	Colorimétrie (variations continues) : $10^{-6,9} \leq K \leq 10^{-5,9}$. Colorimétrie (salicylate indicateur de la concentration de l'ion ferrique) : $10^{-7,5} \leq K \leq 10^{-6,9}$.
Complexe glycolique	Formule : $CH_2OH - CO_2 - Fe^{2+}$	Colorimétrie (variations continues).
	Constante : $10^{-4,5}$	Colorimétrie (salicylate indicateur de la concentration de l'ion ferrique) : $10^{-4,9} \leq K \leq 10^{-4,3}$.

TROISIÈME PARTIE

ÉLECTROLYSE DE SOLUTIONS FERRIQUES ET APPLICATION A L'ÉTUDE DE QUELQUES COMPLEXES DE L'ION FERRIQUE

Principe de la méthode. — Le tracé de la courbe de l'intensité du courant, i, en fonction du potentiel de l'électrode, ε_c, est effectué au cours de l'électrolyse d'une solution oxydo-réductrice.

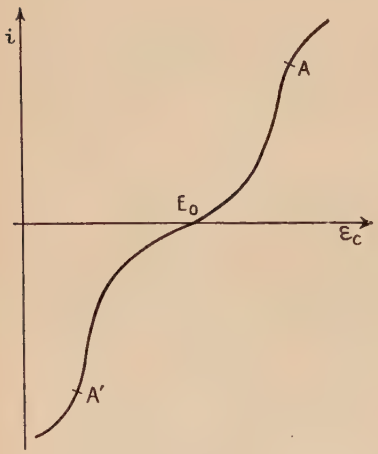


Fig. 13.

Lorsque le potentiel ε_c est égal au potentiel d'équilibre de la solution, aucun courant ne passe (point E_0, fig. 13), parce que la vitesse de réduction des ions oxydants sur l'électrode est égale à la vitesse d'oxydation des ions réducteurs. Lorsque le potentiel ε_c devient inférieur à E_0, la vitesse de réduction des ions oxydants devient supérieure à la vitesse d'oxydation des ions réducterus et le courant passe dans le circuit électrique. Si ε_c est supérieur à E_0, la vitesse d'oxydation des ions réducteurs croît et un courant de sens contraire circule dans le circuit.

Convention. — Il est nécessaire de faire une convention sur le signe de l'intensité : l'intensité d'un courant de réduction est considérée comme positive et l'intensité d'un courant d'oxydation comme négative. Sur l'axe du potentiel, celui-ci est croissant de la droite vers la gauche.

La concentration au voisinage de l'électrode des ions se déchargeant, initialement égale à la concentration dans la masse de la solution, diminue. A l'état de régime, il arrive par diffusion et par migration à l'électrode une quantité d'ions égale à celle disparue. La vitesse d'arrivée des ions n'est pas infinie. Aussi est-ce le phénomène le plus lent qui impose sa vitesse au phénomène de réduction et d'oxydation des ions.

1° *Décharge des ions.* — En 1924, Audubert ([15]) a donné une interprétation cinétique du phénomène de dissolution d'une électrode métallique dans une solution de l'un des sels du métal ; grâce à la théorie de Boltzmann, il retrouve la formule de Nernst qui exprime la valeur du potentiel de l'électrode lorsque la vitesse de dissolution de l'électrode est égale à la vitesse de fixation des ions métalliques sur celle-ci, c'est-à-dire à un courant nul.

Depuis, l'emploi de la théorie de Boltzmann a été élargi à la détermination de la vitesse de décharge des ions d'une solution sur l'électrode, c'est-à-dire lors du passage d'un courant ([16]) à ([24]).

La vitesse de décharge des ions, c'est-à-dire le nombre d'ions se déchargeant par seconde, N, s'exprime par la relation :

$$N = N_0 . e^{-\frac{W + \alpha F v}{RT}},$$

N_0 étant le nombre total d'ions par unité de volume au voisinage de l'électrode, F le faraday et v le potentiel électrique électrode-solution. α est un coefficient dont le signe est positif ou négatif selon qu'il s'agit d'une réduction ou d'une oxydation.

Le nombre d'ions oxydants se réduisant, par exemple, est proportionnel à leur activité $| Ox |$ au voisinage de l'électrode. Comme l'intensité du courant de réduction, i_c, est proportionnelle au nombre d'électrons disparus dans la réaction $Ox + e \rightleftarrows$ Red, c'est-à-dire au nombre d'ions réduits, on a :

$$i_c = K | Ox | e^{-\frac{W + \alpha F v}{RT}}. \qquad (1)$$

On peut, en première approximation, aux concentrations usuelles, confondre v et ε_c, potentiel de l'électrode, bien que la couche électrode-solution n'ait pas une constitution simple ; d'après G. Kimball ([25]), elle se présente comme l'indique la figure 14 ; c'est dans la couche de diffusion que la concentration des ions oxydants varie depuis C_{Ox}, concentration au voisinage de l'électrode, jusqu'à C_{Ox_0} concentration dans la masse de la solution ([18]). ε_c, valeur déterminée

([15]) R. Audubert, *J. Chim. Phys.*, 1924, **21**, 351.
([16]) R. Audubert, *J. Phys. et du Rad.*, 1942 [3], **8**, 81.
([17]) F. P. Bowden, *Proc. Roy. Soc.*, 1929, **125**, 446 et **126**, 107.
([18]) J. N. Agar et F. P. Bowden, *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **169**, 206.
([19]) T. Erdey-Gruz et M. Volmer, *Z. Phys. Chem.*, 1930, **150** A, 203.
([20]) R. N. Gurney, *Proc. Roy. Soc.*, 1931, **134** A, 137.
([21]) E. Lange et K. Nagel, *Z. Phys. Chem.*, 1937, **181** A, 1.
([22]) K. Wirtz, *Z. Elektr.*, 1938, **303**, 44.
([23]) H. Eyring, S. Glasstone et K. J. Laidler, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1053.
([24]) H. Eyring, S. Glasstone et K. J. Laidler, The Theory of Rate Processes, Mac Graw-Hill Book Company, chapitre X.
([25]) G. Kimball, *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 199.

par rapport à une électrode de référence plongeant dans la solution de concentration C_{Ox_0}, représente la différence de potentiel totale, tandis que v est la différence de potentiel entre l'électrode et la solution de concentration C_{Ox}. ε_c est sensiblement égale à v si l'on néglige le potentiel électrocinétique, Ψ, c'est-à-dire la différence de potentiel de part et d'autre de la couche de diffusion ([16-23]). Les activités $|\,Ox\,|$ et $|\,Ox_0\,|$ sont liées par la relation :

$$|\,Ox_0\,| = |\,Ox\,|\,e^{-\frac{\Psi F}{RT}}.$$

En supposant $|\,Ox_0\,| \neq |\,Ox\,|$, il vient :

$$i_c = K\,|\,Ox_0\,|\,e^{-\frac{W+\alpha F\varepsilon_c}{RT}} \quad \text{ou} \quad i_c = k\,|\,Ox_0\,|\,e^{-\frac{\alpha F}{RT}\varepsilon_c}. \qquad (2)$$

Par un raisonnement analogue, on pourrait exprimer l'intensité du courant d'oxydation des ions réducteurs, courant de sens inverse de i_c. L'intensité de courant mesurée lors de l'électrolyse d'une solution oxydo-réductrice est la somme algébrique des intensités des courants cathodique et anodique :

$$i = i_c + i_a = k'\,|\,Ox_0\,|\,e^{-\frac{\alpha F\varepsilon_c}{RT}} - k'\,|\,Red_0\,|\,e^{+\frac{\beta F\varepsilon_c}{RT}}. \qquad (3)$$

Au potentiel E_0, aucun courant ne passe : $i = 0$. Comme, d'autre part, $\varepsilon_c = E_0 = \text{constante} + \frac{RT}{F}\log_e\frac{|\,Ox_0\,|}{|\,Red_0\,|}$, il faut que $\alpha + \beta = 1$ en ce point. D'après R. Audubert ([16]), on peut considérer que l'activité $|\,Red_0\,|$ varie très peu lorsque ε_c diminue et reste peu différente de sa valeur pour $\varepsilon_c = E_0$. Si η représente la surtension $\varepsilon_c - E_0$, on a :

$$i = k\,|\,Ox_0\,|\,e^{-\frac{\alpha F}{RT}(\eta+E_0)}\left(1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)F\eta}{RT}}\right).$$

C'est l'équation approchée de la courbe d'électrolyse lorsque l'on peut négliger le phénomène de diffusion (fig. 13 : portion de courbe E_0A). Si la surtension η est grande, le terme $e^{-\frac{(\alpha+\beta)F\eta}{RT}}$ devient négligeable.

Les courbes relatives aux deux termes de l'équation (3) peuvent se disposer l'une par rapport à l'autre comme l'indique la figure 14 ; entre les potentiels E_1 et E_2, les vitesses de réduction et d'oxydation des ions à l'électrode sont du même ordre de grandeur ; lorsque ces vitesses sont égales, le potentiel est E_0. En dehors du domaine de potentiel E_1E_2, l'un des deux termes devient négligeable devant l'autre. Au delà de E_2, par exemple, l'intensité du courant mesurée est égale à l'intensité du courant de réduction des ions oxydants,

donnée par la relation (2). Les courbes relatives aux deux termes de l'équation (3) peuvent aussi se disposer comme l'indique la figure 15 : on ne décèle expérimentalement aucun courant dans le domaine de potentiel E_1E_2. Il semble, à la précision des mesures près, qu'il n'existe aucun domaine où les vitesses d'oxydation et de réduction soient du même ordre de grandeur; l'un des deux termes de l'équation est toujours négligeable par rapport à l'autre. Au delà de E_1, par exemple, le courant est dû uniquement à la réduction de l'ion oxydant (relation 2).

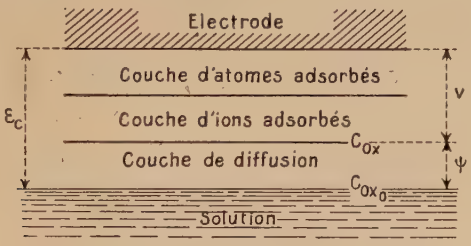


Fig. 14.

On voit que la vitesse de décharge des ions sur l'électrode croît exponentiellement avec ε_c. Pour vérifier la relation (3), il faudrait que la vitesse d'arrivée des ions sur l'électrode soit extrêmement grande.

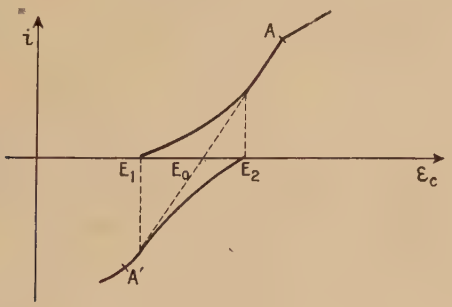


Fig. 15.

2° *Déplacement des ions dans la solution.* — La solution est soumise à un champ électrique; tous les ions se déplacent dans le champ par migration. La vitesse de déplacement de chaque catégorie d'ions dépend de leurs caractéristiques propres.

Les ions ont, d'autre part, tendance à traverser la couche de diffusion comprise entre l'électrode et la masse de la solution, de la région

la plus concentrée à la région la moins concentrée. Ilkovic ([26]) a exprimé la valeur de cette vitesse en supposant que le gradient de concentration est linéaire dans la couche de diffusion. Dans ces conditions, la vitesse d'arrivée des ions oxydants, par exemple dans le cas d'une réduction, est proportionnelle à la différence des concentrations dans les deux zones.

La croissance de la vitesse d'arrivée des ions oxydants par migration ou par diffusion lorsque le potentiel diminue est donc bien moins rapide que la croissance de leur vitesse de réduction. Pour un certain potentiel (point A, fig. 14), le phénomène de diffusion n'est plus négligeable ; la relation (2) n'est plus valable. Pour pouvoir l'utiliser, il faut que le domaine de potentiel où elle est applicable soit suffisamment large. Dans le but d'augmenter le nombre d'ions en contact

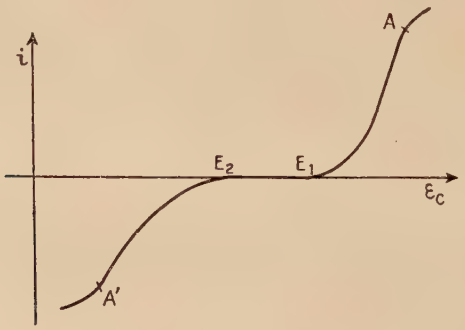


Fig. 16.

avec l'électrode, c'est-à-dire d'élargir le domaine E_0A, on peut agiter violemment la solution ; l'électrode rencontre alors de la solution toujours renouvelée ; cela revient à diminuer l'épaisseur de la couche de diffusion ([18-25]). On peut également faire tourner l'électrode à grande vitesse. Le courant croît avec la vitesse de rotation et tend vers une asymptote ([25]).

Dans ces conditions, on peut chercher à vérifier la relation (2). Le tracé de la courbe d'électrolyse est alors intéressant puisque intensité de courant et potentiel sont liés à l'activité des ions oxydants dans la solution, $| Ox_0 |$, que les courbes de réduction des ions à l'électrode se disposent comme l'indique la figure 15 ou la figure 16.

Cette méthode électrocinétique semble intéressante à utiliser en chimie analytique puisque la connaissance de l'intensité du courant d'électrolyse d'une solution oxydo-réductrice et du potentiel de l'élec-

([26]) D. Ilkovic, *Coll. Trav. Chim. Tchéc.*, 1934, 6, 498.

trode indicatrice permet, en principe, de suivre l'activité dans la solution du corps réduit ou oxydé à l'électrode.

On peut alors déterminer les coefficients d'une réaction, la constante d'un équilibre, et effectuer des dosages par ampérométrie à potentiel constant ou par potentiométrie à courant constant.

Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et d'un emploi très général et semble intéressante du point de vue théorique.

Mais elle a de graves inconvénients : l'intensité du courant résiduel dont l'origine n'a pu être expliquée n'est pas négligeable ; les indications fournies par l'électrode de platine tournante sont difficilement reproductibles ; enfin, la relation théorique liant l'intensité du courant d'électrolyse au potentiel de l'électrode, $i = k \mid Ox \mid e^{-\frac{\alpha F}{RT}\varepsilon_e}$, n'est pas toujours suivie.

Dans le cas de l'électrolyse de solutions de perchlorate ferrique, la loi de proportionnalité de l'intensité du courant à l'activité du fer ferrique n'est vérifiée que dans un très petit domaine de potentiel et d'intensité de courant. Les courbes $i = f(\varepsilon_e)$ constituent un réseau de courbes d'étalonnage de l'activité du fer ferrique. Celle-ci peut être déterminée dans une solution de titre inconnu, par le tracé de la courbe d'électrolyse et par la comparaison de celle-ci au réseau étalon.

Ce procédé d'analyse des solutions a permis :

1° de constater l'existence des complexes chlorhydriques de l'ion ferrique, malheureusement trop peu stables pour que l'on puisse calculer leur constante d'équilibre ;

2° de déterminer la valeur de la constante d'équilibre du complexe salicylique $FeSal^+$ et de comparer les résultats avec ceux obtenus par une méthode colorimétrique. Ils sont en bonne concordance :

$$10^{-19,3} \leqq K_{\text{électrolyse}} \leqq 10^{-18,2}$$

et :

$$10^{-18,4} \leqq K_{\text{colorimétrie}} \leqq 10^{-17,9} ;$$

3° de déterminer la valeur de la constante de l'équilibre $Fe^{3+} \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$:

$$10^{-2,7} \leqq K_{\text{électrolyse}} \leqq 10^{-2,3}.$$

La précipitation de l'hydroxyde ferrique est suivie par ampérométrie à potentiel constant et par potentiométrie à courant constant, en vue du dosage de l'activité du fer ferrique par l'une de ces méthodes.

Tous les détails relatifs à ce travail — montage expérimental, courbes d'électrolyse, calculs et possibilités d'utilisation de la méthode électrocinétique — ont fait l'objet d'une publication [27].

---

[27] C. Bertin, *Anal. Chim. Acta*, 1949, 3, 383.

LIVRES NOUVEAUX

Les mécanismes des réactions de la double liaison carbone-carbone, par Ch. C. Price, 1 vol., 110 pages, 16 figures, traduit par G. Giger ; Paris, Dunod, 1951.

Ce volume correspond à une série de conférences faites au Polytechnic Institut of Brooklyn par Charles C. Price, professeur de Chimie à l'Université Notre-Dame (Indiana, U. S. A.).

Il n'est pas nécessaire de souligner l'importance prise ces dernières années par les phénomènes de polymérisation des composés éthyléniques.

A la lumière des travaux les plus récents relatifs à la structure des composés organiques, l'auteur fait le point des connaissances sur les mécanismes des réactions qui peuvent se produire sur la double liaison carbone-carbone. Les trois premiers chapitres sont consacrés à la structure électronique des molécules organiques non saturées, aux réactions ioniques mettant en jeu les doubles liaisons, aux réactions des radicaux libres avec les doubles liaisons et traitent ainsi des généralités sur la double liaison.

Les quatre derniers chapitres se rapportent aux hauts polymères. La polymérisation des composés comportant des doubles liaisons est une propriété caractéristique de ces derniers et l'auteur s'attache, dans cette seconde partie, à expliquer la formation des macro-molécules à l'aide des notions développées au début de l'ouvrage.

Ce livre, très moderne, s'adresse à tous les chimistes organiciens en général, auxquels ces connaissances sont indispensables, à tous ceux qui s'intéressent aux hauts polymères, aux étudiants, aux chercheurs de laboratoires scientifiques et industriels, et aux techniciens cultivés.

Il faut savoir gré à M. G. Giger d'avoir assuré la traduction de cet ouvrage, et à la Société Dunod d'en avoir réalisé une impression particulièrement soignée.

A. W.

Introduction à la chimie des silicones, par E. G. Rochow, traduit par le Professeur G. Chapas. Préface du Professeur G. Champetier. Un vol. 128 pages, Dunod, éditeur, 92, rue Bonaparte, Paris. Prix : 840 francs.

Les composés organo-siliciés, malgré la place qu'ils ont acquise ces dernières années dans les produits de l'Industrie Chimique, ne sont pas généralement très largement traités dans nos manuels de Chimie. Il est heureux que le Professeur G. Chapas nous donne une traduction fidèle de la 2e édition de l'Introduction à la Chimie des Silicones de M. Eugène G. Rochow, de manière que les chimistes et les techniciens puissent mieux les connaître et en envisager les multiples possibilités.

Sous une forme condensée, l'auteur, qui est un spécialiste, traite successivement les questions suivantes :

Composés par covalence du silicium. Composés organosiliciques monomères. Types de polymères organosiliciques. Propriétés des silicones polymères proprement dites. Films hydrofuges de produits organosiliciques. Les silicones au point de vue industriel. Méthodes analytiques.

Un Index bibliographique alphabétique termine l'ouvrage.

A. W.

Die chemische Affinität, par Egan Wiberg, Walter de Gruyter et Co, Berlin, 1951.

Cet ouvrage contient l'exposé des trois principes fondamentaux de la thermodynamique et de leurs applications aux réactions chimiques. C'est un sujet qui demande un effort d'abstraction, souvent médiocrement apprécié. Il n'est au pouvoir de personne d'éliminer celui ci, mais M. Wiberg a, du moins, voulu écarter les difficultés accessoires qui émoussent trop souvent, chez ses devanciers, la bonne volonté du lecteur. A cette tâche, il s'est consacré, avec une persévérance que rendent sensible l'excellente présentation typographique, les nombreux schémas qui illustrent les raisonnements, et surtout, le choix très étudié des symboles.

Cependant, la valeur de l'ouvrage ne résulte pas uniquement de ces travaux d'approche ; on appréciera la clarté des exposés théoriques et la sûreté des raisonnements conduisant aux applications. L'introduction de l'entropie comme facteur de capacité de l énergie thermique est particulièrement heureux; l'étudiant, à ce premier contact ne sera pas plus dérouté que lorsqu'il a des quantités d'eau ou d'électricité à manier.

Bien que l'auteur n'ait eu d'autre objet que l'enseignement des

données essentielles, on trouvera en annexe des tableaux numériques qui rendront service aux chercheurs.

Ajoutons que la simplicité de la langue sera un élément de succès non négligeable auprès des chimistes français.

J. Parrod.

Lehrbuch der organischen Chemie, par A. F. Holleman ; 28e édition, revue par Friedrich Richter. Walter de Gruyter et Co, Berlin, 1951.

Ce traité, destiné à former les organiciens professionnels, s'honore de 27 éditions antérieures, dont la première remonte à plus d'un demi-siècle. Une longévité si rare est le témoignage de la solidité des conceptions primitives de Holleman, car M. Friedrich Richter, qui s'est chargé de mettre le livre à jour, a, sans en bouleverser la structure, réussi à capter l'essentiel dans le flot des découvertes modernes.

Le but poursuivi étant l'enseignement des notions fondamentales, la place la plus importante, plus de la moitié de l'ouvrage, a été assignée à la série aliphatique, tandis que la série isocyclique est, elle-même, beaucoup plus développée que les hétéro-cycles. C'est sans doute en raison de cette préoccupation didactique que les généralités n'ont pas été réunies dans un chapitre cohérent, mais dispersées dans tout le livre. Les théories sont ainsi exposées au fur et à mesure des besoins, lorsqu'elles deviennent nécessaires à l'explication des faits. L'électron, loin d'être conçu comme un ornement, auquel on accorde une préséance usurpée, apparaît modestement, à son heure, à propos de la structure des oxydes d'amines tertiaires.

Cette prudence n'est pas pusillanimité, car les auteurs n'hésitent pas à introduire les concepts de mésomérie, de liaison hydrogène, l'hypothèse ionique des réactions chimiques, lorsque cela est pleinement utile.

La Chimie organique ne saurait, sans violence, être séparée de ses applications à l'industrie et aux phénomènes vitaux. Celles-ci ne sont pas oubliées ; il serait, par exemple, aisé d'extraire du livre un précis substantiel de chimie biologique.

Les chimistes français reconnaîtront à cet important ouvrage les qualités de clarté, de précision et de modestie qu'ils aiment ; ils peuvent être également assurés qu'une connaissance très réduite de l'allemand suffira à leur permettre une lecture sans effort.

J. Parrod.

Les Théories électroniques de la Chimie Organique, par B. et Mme A. Pullman. Préface de L. de Broglie. Masson et Cie, éditeurs, 1952. 665 pages. 5.800 francs.

La littérature relative aux applications de la Mécanique ondulatoire à la Chimie, et particulièrement à la Chimie Organique est deve-

nue si abondante, les notions et notations utilisées si complexes qu'il est difficile à un Chimiste de s'y aventurer sans être guidé par une main hautement qualifiée. Le besoin d'un Ouvrage détaillé consacré à ces questions se faisait donc vivement sentir ; c'est cet ouvrage, ce guide, que nous offrent Mme et M. Pullman ; on peut donc dire qu'il vient à son heure et qu'il sera accueilli avec intérêt par les chimistes, intérêt qui sera rapidement doublé d'un sentiment d'admiration en constatant combien sont nombreux les sujets que ces méthodes permettent d'aborder et de traiter complètement ; c'est qu'en effet ce livre est un véritable Traité de Chimie Organique théorique dans lequel rien n'est oublié.

Dès les premiers chapitres, le lecteur sera réduit par la clarté et le caractère logique, même cartésien, de l'exposé. Le premier chapitre est en effet consacré à un exposé, condensé certes, mais précis des principes fondamentaux et permettra à beaucoup d'acquérir ou de compléter des notions essentielles : fonction d'onde, équation de Schrödinger, méthodes d'approximations indispensables. Le deuxième chapitre est consacré à la structure des atomes avec des développements étendus sur l'hybridation des orbitales atomiques qui joue un si grand rôle dans la stéréochimie des molécules. Le chapitre III consacré à la *liaison chimique* nous fait entrer dans le vif du sujet ; il comporte en premier lieu la description et l'analyse de la nature même de la liaison chimique, illustrées par une étude détaillée de la molécule H_2 et une étude plus succincte des molécules diatomiques hétéronucléaires. Cette étude est faite simultanément par la méthode de la mésomérie et par celle des orbitales moléculaires, et ce caractère, qui se retrouvera constamment, est certes l'une des caractéristiques les plus originales du livre ; il en résultera toujours un approfondissement du sujet rarement réalisé jusqu'ici. La seconde partie du chapitre est consacrée à l'étude des molécules non conjuguées, à l'approximation des liaisons localisées. Un paragraphe complémentaire traite de la liaison hydrogène et on remarquera que les auteurs, tout en admettant la théorie électrostatique, n'excluent pas la contribution d'un léger effet de résonance. Le chapitre IV est consacré à l'étude générale des molécules conjuguées et on saura gré aux auteurs d'avoir développé cette partie essentielle en détail (le chapitre compte 100 pages). On appréciera particulièrement le fait que tous les calculs sont illustrés d'exemples numériques précis ; ce sera probablement le chapitre dont l'étude sera la plus ardue, mais aussi la plus fructueuse pour ceux qui voudront bien s'en donner la peine. Le dernier paragraphe traite de l'hyperconjugaison que les auteurs développent d'une façon originale en faisant appel à la notion d'orbitale de groupe. Les chapitres suivants sont consacrés à l'étude de la signification et de l'utilisation des diverses grandeurs précédemment définies ; ainsi le chapitre V (plus de 100 pages) montre les applications possibles de l'énergie de résonance : isomérie, tautomérie, potentiels d'oxydo-

réduction, réactions d'addition, d'élimination, de dissociation, radicaux libres, biradicaux (avec discrimination particulièrement nette entre biradicaux vrais et pseudo-biradicaux), force des acides et des bases, ... Le chapitre VI (60 pages) précise la signification de l'indice de liaison dans l'étude des distances interatomiques, des énergies de liaison, des constantes de force, etc. ; on notera en particulier, dans l'étude des distances interotomiques, plusieurs observations intéressantes sur le rôle de l'hybridation, de l'isomérie *s* cis-*s* cis, etc... Le chapitre VII (60 pages environ) étudie la distribution des charges électriques et les moments dipolaires, entre autres dans le cas des hydrocarbures conjugués. Le chapitre VIII, sur les spectres électroniques et la couleur constitue certainement l'exposé le plus complet (il a 80 pages) que nous possédions sur le sujet. Les paragraphes consacrés à l'emploi quantitatif de la méthode des orbitales moléculaires et à l'étude des intensités d'absorption ouvrent la voie pour des recherches ultérieures tout en constituant une source importante de renseignements utiles. Le chapitre suivant, qui traite du diamagnétisme des composés aromatiques, rappelle l'attention sur un sujet trop délaissé et les travaux personnels des auteurs montrent bien tout ce qu'on peut attendre de l'extension de ces travaux. Enfin un dernier chapitre est consacré à la réactivité chimique en liaison avec les théories récentes du complexe activé et de l'état de transition.

En lisant ce livre, on sent qu'il a été conçu et rédigé *pour les chimistes*, pour leur montrer en particulier toute la simplification que la théorie introduit dans le domaine de la Chimie et toutes les possibilités qu'elle offre ; ce veut être et ce sera un outil de travail de la plus haute importance. Et il faut féliciter les auteurs d'avoir eu le courage d'entreprendre et la patience de mener à bien un travail aussi complet ; leur connaissance de tous les problèmes qu'ils traitent les a certes aidés, mais ne diminue en rien leur mérite.

Nous terminerons en faisant nôtre la dernière phrase de la préface de M. L. de Broglie suivant laquelle la publication de cet Ouvrage marquera certainement une date dans l'histoire de la Chimie théorique ; il aura certainement une profonde influence sur l'enseignement et la recherche chimique en France. Et nous souhaiterons qu'un ouvrage similaire, consacré à la Chimie Minérale, paraisse quelque jour ; il serait certainement le bienvenu.

G. Allard.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1952, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1499, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2630. — 10-1952

FULVÈNES ET BIFULVÈNES CORRESPONDANT AU DIPHÉNYL 2-3-INDÈNE

Par Pierre VALLETTE

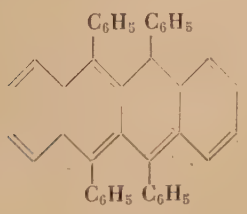
INTRODUCTION

On sait maintenant, grâce aux travaux de Ch. Dufraisse et de ses collaborateurs, que l'hydrocarbure désigné sous le nom de « rubrène » est identique au tétraphénylnaphtacène I, l'ancienne formule *bis*-indénique II ayant été définitivement abandonnée.

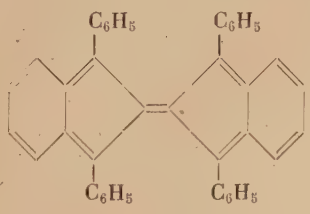
Nombreux ont été les travaux effectués en vue d'établir la structure du rubrène et, d'ailleurs, au cours de ces recherches, on poursuivait parallèlement la synthèse de divers isomères du rubrène, au même titre que celle de cet hydrocarbure lui-même.

C'est ainsi qu'en 1928, Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et M. Badoche (1) avaient essayé de préparer le tétraphényl-*bis* indénylidène III, isomère du rubrène, en transformant le groupement CO de la diphényl-2.3 indone, IV, en CCl_2 pensant ensuite déshalogéner celui-ci par les métaux ; mais, par action de PCl_5, il y a eu simplement addition de 2 atomes de chlore en position 2.3, le groupement carbonyle de la diphénylindone, IV, n'étant pas touché.

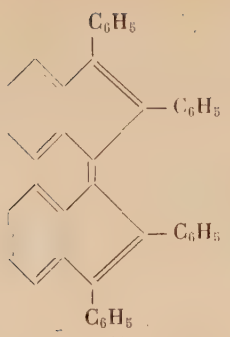
Ces mêmes auteurs (1) ont aussi essayé de réduire la fonction cétone de la diphénylindone, IV, en vue d'obtenir l'alcool secondaire correspondant dont les éthers halohydriques auraient permis de doubler la molécule par action des métaux pour donner l'hydrocar-



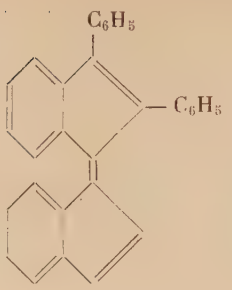
I



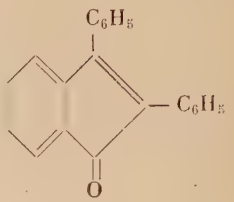
II



III



XI



IV

bure III. Ils ont également échoué dans cette voie ainsi que Schlenk et Bergmann (2) qui, simultanément, travaillaient la même question.

Nous avons repris ce problème dans l'état où l'avaient laissé les auteurs précités. Nous pensions aboutir au tétraphényl-*bis* indényl-idène, III, en faisant réagir le bromure de diphényl-2.3 indénylmagnésium sur la diphényl-2.3 indone, IV, en vue d'obtenir le carbinol correspondant qu'il suffirait ensuite de déshydrater.

Il fallait d'abord voir si les magnésiens réagissaient normalement sur la diphényl-2.3 indone, IV, dont le groupement CO ne présente pas toujours les caractères d'une fonction cétone simple.

Pour cela, nous avons fait réagir le chlorure de benzylmagnésium sur la diphénylindone, IV, ce qui nous a donné l'hydroxy-1 benzyl-1 diphényl-2.3 indène qui, par déshydratation, nous a conduit au triphényl-2.3.8 benzofulvène, identique à celui obtenu précédemment par Orechoff (3) en condensant l'aldéhyde benzoïque sur le diphényl-2.3 indène.

Nous avons alors préparé une série de diphényl-2.3 benzofulvènes par déshydratation des carbinols obtenus par action de divers magnésiens sur la diphényl-2.3 indone, IV. Le bromure d'indénylmagnésium, en particulier, nous a permis d'obtenir l'hydroxy-1 indényl-1 diphényl-2.3 indène qui, par déshydratation, a donné le diphényl-2.3 *bis*-indénylidène, XI.

Nous avons ensuite essayé de préparer le bromure de diphényl-2.3 indénylmagnésium, qui, par action sur la diphénylindone, IV, devait nous donner le carbinol correspondant, lequel enfin, par enlèvement de HOH, aurait conduit à l'hydrocarbure III, but initial de ce travail. Tous les essais de préparation de ce magnésien ont été négatifs.

Le résultat a été tout de même atteint, mais par d'autres voies : c'est ainsi qu'en traitant le bromo-1 diphényl-2.3 indène par le sodium, nous avons obtenu le tétraphényl *bis*-indényle par doublement de la molécule indénique. Par action de l'iodure de sodium, le même dérivé bromé a également donné ce produit.

Le tétraphényl *bis*-indényle, par déshydrogénation au moyen de la litharge ou du nitrobenzène, a conduit au tétraphényl *bis*-indénylidène, III, objet principal de nos recherches. Cet hydrocarbure, III, a aussi été obtenu directement par doublement de la molécule indénique du bromodiphénylindène, par action de la potasse sur ce dérivé bromé.

Nous avons pu faire une comparaison entre les deux hydrocarbures, III et XI, dont les structures, à deux phényles près, sont identiques. Nous avons enfin expliqué les raisons de la non-photooxydabilité de l'hydrocarbure III.

Ce travail peut être divisé en trois chapitres :

Chapitre I. — Diphényl-2.3 benzofulvènes substitués ;

Chapitre II. — Diphényl-2.3 *bis*-indénylidène ;

Chapitre III. — Tétraphényl *bis*-indénylidène.

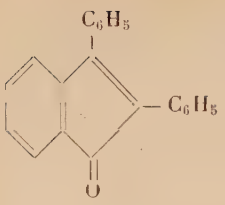
CHAPITRE PREMIER

DIPHÉNYL-2 3 BENZOFULVÈNES SUBSTITUÉS

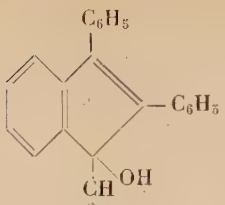
Les différents travaux effectués jusqu'à ce jour sur la diphényl-2.3 indone, IV, montrent que le groupement carbonyle de ce produit ne présente pas toujours les caractères d'une fonction cétone ordinaire. Aussi avons-nous essayé de voir si les magnésiens réagissaient normalement sur la diphényl-2.3 indone.

Bergmann (4) avait déjà fait réagir le chlorure de benzylmagnésium sur cette cétone, sans avoir pu obtenir cristallisé l'hydroxy-1 benzyl-1 diphényl-2.3 indène, VII*a*. Nous avons repris cette réaction et nous sommes arrivé à faire cristalliser ce carbinol. Toutefois, sa purification est très difficile. D'ailleurs, même impur, il se déshydrate très facilement pour donner le triphényl-2.3.8 benzofulvène, VIII*a*, $F_{inst.}$ 184°-185°, produit déjà préparé par Orechoff (3) en condensant l'aldéhyde benzoïque sur le diphényl-2.3 indène, XXIII.

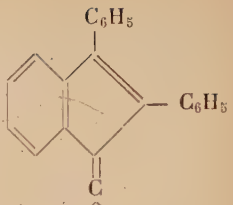
Nous avons alors fait une série de fulvènes du type VIII par déshydratation des carbinols du type VII obtenus par action de magnésiens sur la diphénylindone, IV :



IV



VII

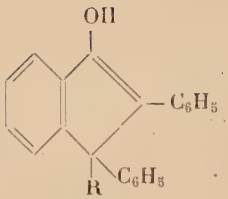


VIII

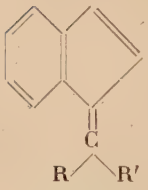
a $\begin{cases} R = H \\ R' = C_6H_5 \end{cases}$ *b* $\begin{cases} R = H \\ R' = H \end{cases}$

c $\begin{cases} R = H \\ R' = CH_3 \end{cases}$ *d* $\begin{cases} R = H \\ R' = CH_2 - CH_2 - CH_3 \end{cases}$

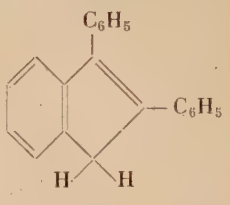
e $\begin{cases} R = CH_3 \\ R' = CH_3 \end{cases}$ *f* $\begin{cases} R = C_6H_5 \\ R' = C_6H_5 \end{cases}$



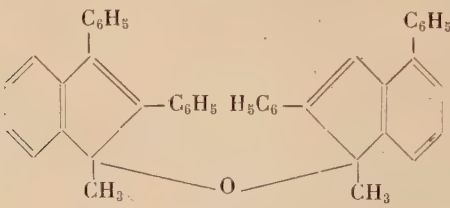
XV



XVI



XXIII



XXXI

L'action de ces magnésiens sur la cétone IV a été, en général, assez violente (cf. partie expérimentale) sauf, toutefois, en ce qui concerne le bromure de benzhydrylmagnésium. En effet, celui-ci ne se faisant pas directement, nous avons dû avoir recours à la méthode de Barbier-Grignard qui consiste à mettre en présence tous les réactifs en même temps. La diphénylindone étant peu soluble dans le mélange réactionnel, nous avons fait la réaction en agitant vigoureusement en présence de billes de verre, lesquelles améliorant les contacts entre les corps réagissants, augmentent la vitesse de la réaction et son rendement, comme l'ont démontré Ch. Dufraisse et A. Etienne (5).

De plus, les réactions secondaires donnent ici des produits solides et, en particulier, du tétraphénylléthane qu'il faut séparer du carbinol final VII*f* par analyse chromatographique. Bien que ces deux corps soient incolores, nous avons pu utiliser cette méthode : en effet, sur le chromatogramme, la diphénylindone s'intercale entre le carbinol et le tétraphénylléthane.

L'hydroxy-1 benzhydryl-1 diphényl-2.3 indène, VII*f*, a, de plus, une propriété particulière : il se scinde, à 500°, en diphénylindone et diphénylméthane, alors que les autres carbinols du type VII sont relativement stables dans les mêmes conditions, et ne donnent pas de diphénylindone, produit cependant facile à identifier.

La déshydratation de ces carbinols s'est effectuée d'autant plus facilement qu'ils sont plus substitués ; c'est sans doute la raison pour laquelle l'obtention du fulvène VIII*b*, le diphényl-2.3 benzofulvène, s'est avérée très difficile, à tel point, qu'après toute une série d'essais négatifs, nous nous demandions si le carbinol VII*b*, l'hydroxy-1 méthyl-1 diphényl-2.3 indène avait bien la structure que nous lui avions primitivement attribuée. Comme il était stable en solution alcaline, nous ne pouvions retenir l'hypothèse d'une structure du type XV résultant d'une addition en 1.4 du magnésien sur la diphénylindone, addition en 1.4 que Allen et Van Allan (6) avaient constatée lors de l'action de l'alcoolate de potassium sur la diphénylindone. Nous sommes d'ailleurs arrivés à déshydrater ce carbinol VII*b*, par chauffage sur alumine, et nous avons ainsi obtenu le fulvène VIII*b*, produit d'ailleurs peu stable. Cette méthode de déshydratation avait déjà été employée par Courtot (7) dans le cas du benzofulvène simple, produit encore bien moins stable que le nôtre. Au cours de cette réaction, il se forme aussi une quantité notable d'oxyde de *bis*-(méthyl-1 diphényl-2.3 indényle-1.1'), XXXI.

Courtot a préparé lui aussi une série de benzofulvènes mais non phénylés en 2.3, du type XVI et dont la couleur était jaune plus ou moins foncée suivant les substituants R et R'. Par suite du pouvoir chromophore des phényles, nous pensions que nos fulvènes phénylés en 2-3 seraient plus colorés, mais l'expérience n'a pas confirmé cette hypothèse, nos dérivés ayant à peu près les même couleurs que ceux de Courtot. Par contre, l'influence des phényles a été manifeste sur les points de fusion qui se trouvent relevés de 100° environ.

Partie expérimentale.

Triphényl-2.3.8 benzofulvène (VIII*a*). — Signalons que ce produit a été préparé par Orechoff (3), par condensation du diphényl-2.3 indène et de l'aldéhyde benzoïque. La benzylation de la diphényl-2.3

indone avait déjà été faite par Bergmann (4) mais cet auteur n'était pas arrivé à faire cristalliser l'hydroxy-1 benzyl-1 diphényl-2.3 indène. En soumettant la résine provenant de la benzylation à un entraînement de 2 heures à la vapeur et en lavant le résidu ainsi obtenu à la ligroïne 50°-60°, le carbinol cristallise en prismes incolores encore très résineux que nous n'avons pu purifier suffisamment pour l'analyse ; il se déshydrate d'ailleurs très facilement.

A une solution de 0,5 g. de diphényl-2.3 indone dans 5 cm³ d'éther anhydre refroidi à 0°, on ajoute le chlorure de benzylmagnésium (préparé à partir de 0,5 cm³ de chlorure de benzyle et 0,15 g. de magnésium). La diphénylindone se dissout peu à peu tandis qu'apparaît un précipité blanc. Au bout de 10 minutes on hydrolyse sur glace et HCl. La solution éthérée, une fois décantée, est soumise, pendant 2 heures, à un entraînement à la vapeur. On porte alors à 200°, pendant 1 heure, le résidu ainsi obtenu mélangé à 1 g. de SO_4HK fraîchement fondu. On extrait la masse refroidie avec 10 cm³ de benzène. Par concentration de la solution benzénique, le triphénylbenzofulvène cristallise. Petites aiguilles jaunes ($F_{inst.}$ 185° ; F. Orechoff 184°). Poids 0,34 g. (rendement par rapport à l'indone 60 o/o). On peut recristalliser le fulvène dans l'acide acétique.

Anal. : Tr. o/o : C, 94,1 ; H, 5,7. — Calc. : C, 94,34 ; H, 5,66.

Hydroxy-1 méthyl-1 diphényl-2.3 indène, $C_{22}H_{18}O$ (VII*b*). — A une solution refroidie à 0° de 1 g. de diphénylindone dans 10 cm³ d'éther anhydre, on ajoute l'iodure de méthylmagnésium, préparé à partir de 0,5 cm³ de CH_3I et de 0,2 g. de Mg. La diphénylindone se dissout peu à peu et un précipité blanc apparaît. Quand la solution éthérée est devenue incolore, on hydrolyse en présence de HCl. On décante la phase éthérée, on la sèche sur SO_4Na_2 et on chasse l'éther. On cristallise dans 5 cm³ d'alcool bouillant ; petits carrés incolores ; 1er jet (0,41 g.) : $F_{inst.}$ 143° ; 2e jet (0,39 g.) : $F_{inst.}$ 141°-142° (Rt = 76 o/o).

Anal. : Tr. o/o : C, 88,2 ; H, 6,0 ; H mobile, 0,30 — Calc. : C, 88,55 H, 6,08 ; H mobile, 0,33.

Ce carbinol est très soluble dans l'éther, l'acétone, l'acétate d'éthyle et le benzène ; beaucoup moins dans l'alcool éthylique et l'acide acétique froids. Il est stable en solution alcaline.

Diphényl-2.3 benzofulvène, $C_{22}H_{16}$ (VIII*b*) et oxyde de *bis*-(méthyl-1 diphényl-2.3 indényle-1.1'), $C_{44}H_{34}O$ (XXXI). — Un mélange intime de 0,5 g. du carbinol précédent et de 5 g. de Al_2O_3 fraîchement calcinée, est porté progressivement de 110° à 250° en 3 heures. On extrait au benzène et on chasse le solvant. La masse résiduelle est alors

dissoute dans 20 cm³ de cyclohexane à 10 o/o de benzène puis chromatographiée sur alumine de forte activation. Après élution on obtient :

a) une première fraction incolore, qui est constituée par 0,1 g. d'oxyde de *bis*-(méthyl-1 diphényl-2.3 indényle-1.1'), XXXI, $C_{44}H_{34}O$. Prismes incolores $F_{inst.}$: 282° ; ce produit est peu soluble dans l'éther, davantage dans le benzène.

Anal. : Tr. o/o : C, 92,0 ; H, 5,7. — Calc. : C, 91,31 ; H, 5,92.

b) Une deuxième fraction jaune foncé, qui est constituée par 0,1 g. de diphénylbenzofulvène, VIII*b*. On recristallise dans le cyclohexane. Prismes jaunes, $F_{inst.}$ 283° ; ce produit est peu stable surtout en solution, et se transforme en une résine rouge foncé.

Anal. : Tr. o/o : C, 93,8 ; H, 5,5. — Calc. : C, 94,23 ; H, 5,77.
Cryoscopie dans le benzène : Tr. : 270. — Calc. : 282.

c) La troisième fraction, rouge foncé, ne contient que de la résine provenant vraisemblablement de l'altération du fulvène.

Hydroxy-1 éthyl-1 diphényl-2.3 indène, $C_{23}H_{20}O$ (VII*c*). — A une solution refroidie à 0° de 1 g. de diphénylindone dans 10 cm³ d'éther anhydre, on ajoute le bromure d'éthylmagnésium, préparé à partir de 0,45 cm³ de bromure d'éthyle et 0,2 g. de magnésium. La réaction étant très violente, il est bon de laisser le tube réactionnel plongé dans un mélange glace-sel. En 5 minutes la solution éthérée est devenue incolore et la réaction est terminée. Après hydrolyse et traitements habituels de la phase éthérée, on chasse l'éther. On cristallise dans 7 cm³ d'alcool éthylique chaud ; petits prismes incolores : $F_{inst.}$ 160°. Poids obtenu (1er et 2e jets) : 0,83 g. (Rt = 74 o/o).

Anal. : Tr. o/o : C, 88,1 ; H, 6,3 ; H mob., 0,34. — Calc. : C, 88,42 ; H, 6,45 ; H mob., 0,32.

Ce carbinol est très soluble dans l'éther et le benzène ; beaucoup moins dans l'alcool éthylique et l'acide acétique.

Diphényl-2.3 méthyl-8 benzofulvène, $C_{23}H_{18}$ (VIII*c*). — On chauffe à 170°, pendant 1 heure, 100 mg. du carbinol précédent et 10 mg. environ du $ZnCl_2$ fraîchement fondu. On agite la masse, de temps à autre, à l'aide d'une petite spatule en nickel. Après refroidissement, on dissout la masse réactionnelle dans 5 cm³ de benzène chaud. On lave le benzène plusieurs fois à HCl au 1/5 puis à l'eau. La solution benzénique, qui est jaune vif, est décantée et séchée sur SO_4Na_2. On chasse le benzène et on reprend la résine résultante par quelques gouttes d'éther : le fulvène cristallise. On le recristallise dans l'acide

acétique ; prismes allongés jaunes : $F_{inst.}$ 140°. Poids 0,075 g. (Rt = 80 o/o).

Anal. : Tr. o/o : C, 93,6 ; H, 6,0. — Calc. : C, 93,83 ; H, 6,17.

Hydroxy-1 butyl-1 diphényl-2.3 indène, $C_{25}H_{24}O$ (VII*d*). — La technique utilisée est identique à celle que nous avons employée pour la préparation de l'hydroxy-1 éthyl-1 diphényl-2.3 indène (VII*c*). On peut employer indifféremment le butyl-lithium (préparé suivant la méthode indiquée par Gilmann et Bell (8)) ou le bromure de butylmagnésium. On cristallise le carbinol dans le cyclohexane ; prismes incolores : $F_{inst.}$ 115°. Ce produit est solvaté ; il se désolvate par un chauffage de 30 minutes a 100° sous vide : $F_{inst.}$ désolvaté = 127°.

Anal. : Tr. o/o : C, 87,8 ; H, 7,2 ; H mob., 0,30. — Calc. : C, 88,19 ; H, 7,11 ; H mob., 0,30.

Diphényl-2.3 propyl-8 benzofulvène, $C_{25}H_{22}$ (VIII*d*). — Pour la déshydratation du carbinol précédent on suit le même mode opératoire que celui indiqué pour la déshydratation de l'hydroxy-1 éthyl-1 diphényl-2.3 indène, VII*c*, mais en chauffant le carbinol seulement à 150° pendant 10 minutes. On cristallise le fulvène dans très peu d'alcool éthylique ; belles aiguilles jaune clair : $F_{inst.}$ 104°-105° (Rt = 90 o/o).

Anal. : Tr. o/o : C, 92,7 ; H, 6,7. — Calc. : C, 93,12 ; H, 6,88.

Ce fulvène est très soluble dans la plupart des solvants organiques.

Hydroxy-1 isopropyl-1 diphényl-2.3 indène, $C_{24}H_{22}O$ (VII*e*). — L'action du bromure d'isopropylmagnésium sur la diphénylindone a été plus violente que celle des autres magnésiens utilisés jusqu'à présent, aussi faut-il ajouter le magnésien par petites fractions, le tube réactionnel étant maintenu à — 10°-15°. Le bromure d'isopropylmagnésium ne se faisant, d'après Runge (9) qu'avec un rendement de 70 o/o, il faut mettre un grand excès de magnésien pour obtenir une décoloration complète. Voici la technique de préparation de ce carbinol.

On verse le bromure d'isopropylmagnésium (préparé à partir de 1,5 cm³ de bromure d'isopropyle et de 0,6 g. de magnésium) par petites fractions dans un tube plongé dans un mélange glace-sel et contenant 0,5 g. de diphénylindone et 10 cm³ d'éther anhydre. L'éther prend une coloration rouge foncé puis se décolore au bout de 5 à 6 minutes tandis qu'un précipité blanc apparaît. Après hydrolyse acide on chasse l'éther, on reprend le résidu par 2 à 3 cm³ d'alcool éthylique froid : le carbinol cristallise. On le recristallise dans l'acide acétique ; petits prismes incolores : $F_{inst.}$ 159°. Poids 0,41 (Rt = 67 o/o).

Anal. : Tr. o/o : C, 88,0 ; H, 6,8 ; H mob., 0,28. — Calc. : C, 88,30 ; H, 6,79 ; H mob., 0,31.

Ce carbinol est peu soluble dans l'acide acétique et l'alcool éthylique froids, assez soluble dans l'éther et le benzène.

Diphényl-2.3 diméthyl-8.8 benzofulvène, $C_{24}H_{20}$ (VIII*e*). — On a fait une étude systématique de la déshydratation du carbinol précédent en présence de $ZnCl_2$ et on a constaté que le rendement était maximum pour une température de 160° et un temps de chauffage de 60 minutes ; le rendement diminue très vite pour des températures supérieures ou inférieures ainsi que pour des temps de chauffage plus courts ou plus longs.

On chauffe à 160° pendant 1 heure et en agitant un mélange de 150 mg. de carbinol (VII*e*), de 5 à 6 mg. de $ZnCl_2$ fraîchement fondu. La masse durcie est extraite au benzène ; après traitement habituel on chasse le benzène. On cristallise dans l'acide acétique : belles petites pyramides jaune vif : $F_{inst.}$ 138°. Poids 105 mg. (Rt = 72 o/o).

Anal. : Tr. o/o : C, 93,1 ; H, 6,5. — Calc. : C, 93,46 ; H, 6,54.

Ce fulvène est peu soluble dans l'éther, l'acide acétique et l'oxyde de butyle, très soluble dans le benzène.

Hydroxy-1 benzhydryl-1 diphényl-2.3 indène, $C_{34}H_{26}O$ (VII*f*). — Le magnésien du bromure de benzhydryle ne se faisant pas directement nous avons eu recours à la méthode de Barbier-Grignard qui consiste à mettre en présence tous les réactifs en même temps : bromure de benzhydryle, magnésium, éther anhydre et diphénylindone. Ce dernier produit étant peu soluble dans l'éther nous avons fait la réaction en agitant vigoureusement et en mettant quelques billes de verre dans le tube réactionnel. Des essais, effectués sur les mêmes quantités de produit, ont montré, en effet, qu'en présence de billes de verre la réaction était terminée en 15 minutes alors qu'il faut 1 h. 30 si l'on n'en met pas. Le rendement est également bien meilleur en utilisant le chlorure de benzhydryle au lieu du bromure, ce qui diminue sans doute les réactions secondaires. Ces dernières prennent ici une grande importance car elles donnent des produits solides que nous avons dû séparer du carbinol final par analyse chromatographique. Voici la technique de préparation :

On introduit dans un petit flacon 0,3 g. de diphénylindone, 0,42 g. de chlorure de benzhydryle, 0,1 g. de Mg, 5 cm^3 d'éther anhydre et une douzaine de billes de verre de 4 mm. de diamètre. Le flacon étant bien bouché, on l'agite violemment. Presque aussitôt le magnésium s'attaque, la diphénylindone passe en solution dans l'éther qui se colore en rouge sang. Dix minutes environ après le commencement

de l'agitation, l'éther se décolore totalement. On verse alors le contenu du flacon sur de la glace pilée et on ajoute une solution de $ClNH_4$. On décante, sèche et concentre aux trois quarts la couche éthérée. Par refroidissement on obtient de beaux cristaux incolores qui sont du tétraphényléthane ($F_{inst.}$ 211°). La solution-mère éthérée est complètement évaporée. La masse résiduelle est alors dissoute dans 10 cm³ de cyclohexane puis chromatographiée sur alumine (l'alumine employée était activée par HCl et avait été séchée 7 heures à l'étuve à 130°). Après élution, on obtient :

Une première fraction, incolore, qui est constituée par 0,1 g. de tétraphényléthane : $F_{inst.}$ 211°.

La deuxième fraction, jaune clair, contient un mélange de tétraphényléthane et de diphénylméthane.

La troisième fraction, jaune orange, donne de la diphénylindone encore souillée de diphénylméthane.

La quatrième fraction, jaune orange foncé, est constituée par de la diphénylindone pure : 11 mg. ($F_{inst.}$ 151°).

Les cinquième et sixième fractions, respectivement jaune clair et incolore, contiennent l'hydroxy-1 benzhydryl-1 diphényl-2.3 indène. Prismes carrés incolores (ligroïne 70°-80°), $F_{inst.}$ 177°5-178°. Poids 350 mg. (Rt = 71 o/o en tenant compte de la diphénylindone récupérée).

Anal. : Tr. o/o : C, 90,3 ; H, 5,9. — Calc. : C, 90,63 ; H, 5,82.

Ce carbinol est très soluble dans l'éther, beaucoup moins dans la ligroïne 70-80 qui constitue le solvant de cristallisation de choix.

Tétraphényl-2.3.8.8 benzofulvène, $C_{34}H_{24}$ (VIII*f*). — On porte à 150° pendant 20 minutes et en agitant un mélange de 100 mg. du carbinol précédent et de 5 à 6 mg. de $ZnCl_2$ fraîchement fondu, on extrait la masse au benzène. Après traitement habituel de la solution benzénique, celle-ci est amenée à 2 cm³, le fulvène cristallise : prismes jaune orangé ; $F_{inst.}$ 232°. Poids 76 mg. (Rt = 80 o/o).

Anal. : Tr. o/o : C, 94,2 ; H, 5,5. — Calc. : C, 94,40 ; H, 5,60.

Ce fulvène est peu soluble dans l'éther et l'acide acétique ; facilement soluble dans le benzène et le cyclohexane chaud.

On peut obtenir directement le fulvène à partir de la résine non chromatographiée. On suit le même mode opératoire qu'avec le corps pur mais alors le produit ne cristallise pas immédiatement. Il faut le reprendre par 1 cm³ d'éther et le recristalliser dans le benzène puis dans le cyclohexane pour obtenir un point de fusion correct. $F_{inst.}$ 232°. Poids obtenu : 60 mg. en partant de 100 mg. de diphénylindone (Rt = 40 o/o par rapport à l'indone alors qu'il est de 50 o/o en isolant le carbinol).

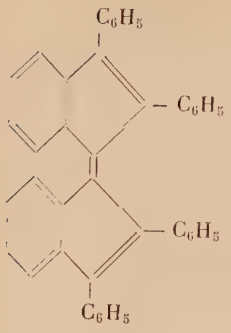
CHAPITRE II

LE DIPHÉNYL-2.3 *bis*-INDÉNYLIDÈNE-1 1'

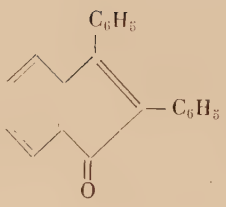
Nous avons déjà signalé que Courtot (7) avait fait toute une série de fulvènes par action du bromure d'indénylmagnésium, XII, sur les cétones, puis déshydratation des fulvanols ainsi obtenus. Nous avons pensé faire agir ce magnésien sur la diphénylindone, IV, en vue d'obtenir le carbinol X qui, par déshydratation, devait nous conduire au diphényl-2.3 *bis*-indénylidène-1.1', XI*a*, isomère du diphénylnaphtacène. En effet, il était intéressant de faire la synthèse de ce produit dont la constitution, à deux phényles près, est identique à celle du tétraphényl *bis*-indénylidène, III, isomère du tétraphénylnaphtacène ou rubrène, que nous devions préparer dans la suite de notre travail. Nous pourrions ainsi, dans une certaine mesure, faire une comparaison entre les deux produits.

La préparation du magnésien de l'indène se fait par une réaction d'échange entre le bromure d'éthylmagnésium et l'indène; la technique indiquée par Courtot (10) nous a donné d'excellents résultats. Le bromure d'indénylmagnésium cristallise très facilement et peut se conserver deux à trois jours, sous éther anhydre, sans altération notable. Cet auteur faisait ensuite réagir ce magnésien sur les cétones en solution dans le toluène. En employant ce solvant pour la réaction avec la diphénylindone, IV, nous avons eu résinification totale des produits, l'action du bromure d'indénylmagnésium sur la diphénylindone IV étant, en effet, trop violente. Nous avons été conduits à opérer dans l'éther maintenu à 0°. Mais le magnésien de l'indène et la diphénylindone étant peu solubles, dans ce solvant, la réaction a été faite en agitant en présence de billes de verre afin d'augmenter la vitesse de la réaction, comme nous l'avons vu lors de la préparation du chlorure de benzhydrylmagnésium (cf. chapitre premier).

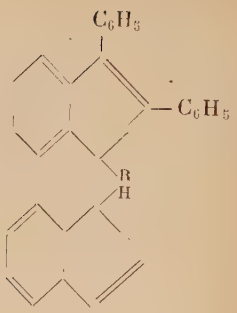
L'hydroxy-1 diphényl-2.3 *bis*-indényle-1.1', X, ainsi obtenu est encore plus sensible à l'action de la chaleur que l'hydroxy-1 benzhydryl-1 diphényl-2.3 indène, VII*f*, en effet, la scission en diphénylindone et indène se produit à 300°, alors qu'elle ne se faisait qu'à 500° avec le carbinol, VII*f* (cf. chapitre premier).



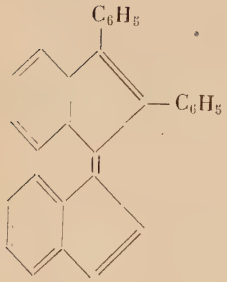
III



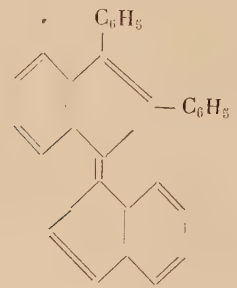
IV



X R = OH
XVIII R = Br
XX R = OC_2H_5



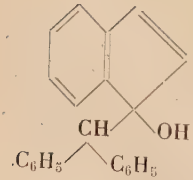
a



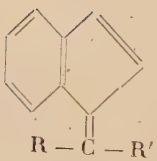
b

XI

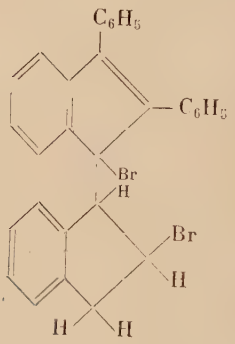
XII



XVI



XVII



XIX

La déshydratation directe de ce carbinol X n'a pu être réalisée avec les agents de déshydratation précédemment utilisés, tels que $ZnCl_2$, SO_4HK, P_2O_5, etc. (cf. chapitre premier). Quant à la méthode que Courtot avait utilisée pour déshydrater le diphénylbenzofulvanol, XVI (alcool éthylique contenant quelques gouttes de HCl), elle ne nous a donné que l'éther éthylique XX' du carbinol.

Nous avons voulu faire l'éther bromhydrique en espérant que l'enlèvement de BrH se ferait plus facilement que celui de HOH, et, à cet effet, nous avons utilisé PBr_3. Par action de ce réactif sur le carbinol, en solution dans l'éther anhydre, maintenu à 0°, nous avons obtenu le bromo-1 diphényl-2.3 *bis*-indényle, XVIII. Si l'on fait l'hydrolyse de l'excès de PBr_3 par de l'eau et non par de la glace, on obtient un dérivé dibromé qui est vraisemblablement le [bromo-2' indanyl-1']-1 bromo-1 diphényl-2.3 indène, XIX. La formation de celui-ci s'explique par le fait, qu'au moment de l'hydrolyse de PBr_3, il y a dégagement de HBr naissant qui se fixe sur la double liaison 2'3' du radical indénique si l'on ne prend pas la précaution d'opérer à 0°. Cette hypothèse est en accord avec les résultats obtenus par Weissgerber (11) sur l'indène : ce dernier fixe facilement BrH en donnant le bromoindane. D'ailleurs le dérivé monobromé, XVIII, en solution dans l'acide acétique, fixe BrH en donnant le dérivé dibromé, XIX.

Ces deux dérivés bromés, XVIII et XIX, perdent facilement leur molécule de BrH, dans la pyridine à 50°, pour donner le diphényl-2.3 *bis*-indénylidène-1.1', XI. La présence de la double liaison en 1.1' devait conférer à cet hydrocarbure le phénomène de la stéréoisomérie ; comme nous aurons l'occasion de discuter longuement au sujet de cette propriété dans le chapitre III, nous signalerons seulement ici que nous avons effectivement isolé deux stéréoisomères par différence de solubilité dans les solvants, qui sont vraisemblablement les isomères *cis* et *trans*, XI*a* et XI*b*. Ils se présentent, tous deux, en longues aiguilles rouge brun, toutefois l'isomère F. 240° paraît un peu plus foncé que l'isomère F. 210°. Le mélange de ces deux isomères fondant à 222°, on peut se demander si l'isomère F. 210° ne serait pas un mélange de l'isomère F. 240° et d'un autre isomère fondant plus haut. Toutefois, au cours de notre travail, nous avons trouvé un autre exemple où la règle de l'abaissement du point de fusion d'un mélange n'est pas vérifiée : en effet, le diphényl-2.3 indène et le bromodiphénylindène ont un point de fusion mélangé, qui, suivant la concentration du mélange en l'un ou l'autre corps, varie entre 110° et 159°, points de fusion respectifs de ces deux produits.

La transformation mutuelle des deux isomères, XI*a* et XI*b*, a pu être réalisée par fixation puis enlèvement de BrH d'une manière analogue à celle indiquée précédemment. D'autre part, l'action de la lumière solaire sur une solution benzénique de l'isomère F. 240° donne quantitativement l'isomère F. 210°.

Partie expérimentale.

Bromure d'indénylmagnésium (XII). — La préparation du magnésien de l'indène par le bromure d'éthylmagnésium, suivant la technique indiquée par Courtot (10), se fait sans difficultés. Signalons, toutefois, que nous avons ramené le temps de chauffage de 10 heures à 5 heures, en chauffant à 115°-120° au lieu de 90°-100°. Ce magnésien cristallise très facilement de la solution toluénique par refroidissement à — 10°. On peut le conserver sous éther anhydre, pendant 3 jours, sans altération notable.

Hydroxy-1 diphényl-2.3 *bis*-indényle-1.1′, $C_{30}H_{22}O$ (X). — L'action du bromure d'indénylmagnésium sur la diphénylindone doit se faire dans l'éther anhydre maintenu à 0°, faute de quoi il y a résinification des produits de la réaction. Le magnésien de l'indène et la diphénylindone étant peu solubles dans ce solvant, il importe d'agiter vigoureusement en présence de billes de verre (cf. préparation du chlorure de benzhydryle, chapitre premier).

Voici la technique de préparation de ce carbinol :

Dans un tube refroidi à 0° et contenant quelques billes de verre de 4 mm., on agite 0,5 g. de diphénylindone, 0,7 g. environ de bromure d'indénylmagnésium préparé à l'avance et conservé sous éther anhydre et 5 cm³ d'éther anhydre. La diphénylindone passe peu à peu en solution dans l'éther qui devient rouge puis violet noir pour finalement se décolorer complètement en même temps qu'apparaît un abondant précipité blanc.

Après hydrolyse acide, on chasse l'éther et on reprend le résidu par 1 cm³ d'alcool méthylique chaud. A froid, et en amorçant, le carbinol cristallise. Petites aiguilles incolores : $F_{inst.}$ 88°. Poids 0,75 g.

Le produit ainsi obtenu est solvaté. Il se désolvate partiellement, en se résinifiant légèrement, par chauffage à 100° sous 7 mm. On le recristallise dans la ligroïne 50°-60° : $F_{inst.}$ 150°. Poids 0,56 g. (Rt = 80 o/o).

Anal. : Tr. o/o : C, 89,9 ; H, 5,8 ; $H_{mol.}$, 0,24. — Calc. : C, 90,42 ; H, 5,56 ; $H_{mol.}$, 0,25.

Ce carbinol est très soluble dans la plupart des solvants organiques sauf les alcools éthylique et méthylique et la ligroïne 50°-60°. Il est totalement insoluble dans l'éther de pétrole léger.

Par chauffage à 300° il se scinde quantitativement en diphénylindone $F_{inst.}$ 151° et indène (odeur).

Ether éthylique, $C_{32}H_{26}O$ (XX). — On porte au reflux pendant 10 minutes une solution de 0,3 g. de carbinol dans 6 cm³ d'alcool éthylique contenant 5 à 6 gouttes de HCl pur. Par refroidissement lent,

l'éther éthylique cristallise. On le recristallise dans un mélange d'alcool éthylique (2/3) et de benzène (1/3). Tablettes allongées et incolores : $F_{inst.}$ 178°. Poids 0,08 g. La solution éthylique résiduaire ne contient que des résines.

Anal. : Tr. o/o : C, 90,1 ; H, 5,8. — Calc. : C, 90,10 ; H, 6,14.

Bromo-1 diphényl-2.3 *bis*-indényle, $C_{30}H_{21}Br$ (XVIII). — A une solution de 0,2 g. d'hydroxy-1 diphényl-2.3 *bis*-indényle-1.1′ dans 5 cm³ d'éther anhydre on ajoute 0,1 cm³ de PBr_3. On laisse en contact 30 minutes, puis on hydrolyse sur glace. On lave à l'eau bicarbonatée, puis l'éther, décanté et séché sur SO_4Na_2, est évaporé. On cristallise dans 1 cm³ de cyclohexane. Petits prismes incolores. 1er jet et 2e jet (0,182 g.) : $F_{inst.}$ 148° (Rt = 80 o/o).

Anal. : Tr. o/o : Br, 17,0. — Calc. : Br, 17,33.

Ce bromhydrate est très soluble dans l'éther et le benzène, beaucoup moins dans le cyclohexane, très peu dans les alcools éthylique et méthylique.

Il s'altère très rapidement à l'air, en jaunissant et encore plus vite en solution.

[Bromo-2′ indanyl-1]-1′ bromo-1 diphényl-2.3 indène, $C_{30}H_{22}Br_2$. — A. *A partir du dérivé monobromé* (XVIII). — On dissout 0,1 g. de bromo-1 diphényl-2 3 *bis*-indényle dans 5 cm³ d'acide acétique saturé en BrH. Au bout de 30 minutes, on jette sur eau et on extrait au benzène. Le benzène est lavé à l'eau bicarbonatée, séché sur SO_4Na_2 puis chassé sous un bon vide sans dépasser 40°, le dérivé dibromé étant sensible à l'action de la chaleur. On recristallise dans l'éther. $F_{inst.}$ 170°.

B. *A partir du carbinol* (X). — On laisse en contact, pendant environ 30 minutes, 0,4 g. de carbinol en solution dans 5 cm³ d'éther anhydre et 0,3 cm³ de PBr_3. A la solution on ajoute alors, très lentement, de l'eau goutte à goutte. Quand l'hydrolyse est terminée on ajoute 10 cm³ de benzène pour dissoudre le dibromhydrate, peu soluble dans l'éther. Après traitement habituel de la couche éthérobenzénique, on la concentre sous un bon vide. On cristallise dans l'éther : petits prismes incolores. 1er et 2e jets (0,42 g.) : $F_{inst.}$ 170° (Rt = 70 o/o).

Anal. : Tr. o/o : C, 66,20 ; H, 4,11 ; Br, 29,32. — Calc. : C, 66,44 ; H, 4,08 ; Br, 29,48.

Le dibromhydrate est peu soluble dans l'éther froid, beaucoup plus dans le benzène. Il est beaucoup plus stable que le monobromhydrate, toutefois il s'altère sous l'action de la chaleur, de même qu'à la lumière en solution dans l'éther ou le benzène.

Diphényl-2.3 *bis*-indénylidène, $C_{30}H_{20}$ (XI). — A. *A partir du monobromhydrate* (XVIII). — On chauffe à 50°, pendant 30 minutes, 0,66 g. de monobromhydrate en solution dans 3 cm³ de pyridine fraîchement redistillée. On laisse refroidir : le diphényl-2.3 *bis*-indénylidène (isomère F. 210°) se dépose. On le sépare, le lave à l'eau chlorhydrique et le recristallise dans le benzène. Petites aiguilles rouge foncé. $F_{inst.}$ 209°-210°. Poids 0,19 g. (Rt = 35 o/o).

La solution pyridinique est traitée par l'eau : on extrait avec 50 cm³ de benzène le précipité brun ainsi formé. Après lavage à l'eau chlorhydrique, le benzène est amené à 4 cm³. On obtient 0,3 g. de diphényl-2.3 *bis*-indénylidène (isomère 240°). Longues aiguilles feutrées rouge brun. $F_{inst.}$ 240° (Rendement global 90 o/o).

Anal. : Isomère, F. 210°. Tr. o/o : C, 94,4 ; H, 5,6. Isomère, F. 240°. Tr. o/o : C, 94,88 ; H, 5,42. — Calc. : C, 94,70 ; H, 5,30.

L'isomère F. 210° est peu soluble dans la pyridine, mais bien soluble dans le benzène. L'isomère F. 240°, par contre, est bien soluble dans la pyridine, mais beaucoup moins dans le benzène. Le mélange des deux isomères fond à 222°.

B. *Préparation à partir du dibromhydrate* (XIX). — On suit le même mode opératoire qu'en partant du monobromhydrate, mais en chauffant pendant 1 heure à 50°. La réaction, qui est difficile, est assez résineuse. En opérant à partir de 0,17 g. de dibromhydrate nous n'avons pu obtenir que 0,04 g. du 1er isomère, $F_{inst.}$ 208°. Le mélange avec l'isomère F. 210°, préparé suivant la première technique, fond à 209°. Nous n'avons pu isoler l'isomère, F. 240°.

Isomérisation de l'isomère F. 240°. — *a*) Par BrH : On dissout 50 mg. de l'isomère F. 240° dans 5 cm³ d'acide acétique saturé en BrH. On jette sur eau et on extrait au benzène. On chasse le benzène et après traitement habituel du résidu par la pyridine on obtient 35 mg. de l'isomère F. 210°.

b) Par la lumière solaire : On dissout 10 mg. de l'isomère F. 240° dans 3 cm³ de benzène. Après une exposition de 8 heures au soleil, on chasse le benzène et on obtient l'isomère 210°. Rendement quantitatif.

Isomérisation de l'isomère F. 210°. — *a*) Par BrH : On dissout 50 mg. de l'isomère F. 210° dans 5 cm³ d'acide acétique saturé en BrH. On jette sur eau et on extrait au benzène. On chasse le solvant et après traitement habituel on obtient 32 mg. de l'isomère F. 240°.

b) Par la lumière solaire : Il n'y a pas transformation de l'isomère F. 210° en isomère F. 240° par action de la lumière solaire. On obtient un corps incolore qui se décompose sans fondre à 265° en redonnant l'isomère F. 210°. Ce produit incolore serait peut-être un dimère du genre de ceux que donne l'indène (12).

CHAPITRE III

LE TÉTRAPHÉNYL-2.3.2'.3' *bis*-INDÉNYLIDÈNE-1.1'

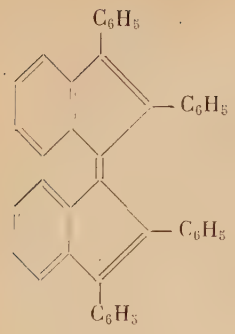
Ayant préparé la série de fulvènes précédemment étudiés, nous pensions obtenir le tétraphényl *bis*-indénylidène, III, isomère du rubrène, d'une façon analogue, c'est-à-dire par déshydratation du carbinol VI qui aurait été le produit résultant de l'action du bromure de diphénylindénylmagnésien, V, sur la diphényl-2.3 indone, IV. Malheureusement tous les essais de préparation de ce magnésien, et même du lithien, devaient rester négatifs et ce n'est que par une autre méthode de doublement de la molécule indénique, utilisant le bromo-1 diphényl-2.3 indène, XIII, que le résultat a été atteint. Ainsi ce dernier, par action des métaux alcalins ou des iodures alcalins, devait fournir, après élimination de l'atome de brome, les deux stéréoisomères du dihydrure, XIV, lesquels, par déshydrogénation, conduisent au tétraphényl *bis*-indénylidène, III ; et l'action des alcalis sur le dérivé bromé XIII devait donner directement cet hydrocarbure, III, avec départ de BrH.

Le bromo-1 diphényl-2.3 indène, XIII, étant donc une matière première possible en vue de l'obtention de l'hydrocarbure, III, but initial de ce travail, nous avons mis au point une méthode rapide et commode de préparation de ce dérivé bromé.

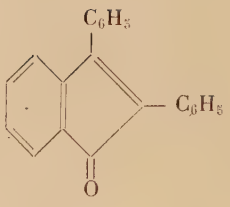
I. — Bromo-1 diphényl-2.3 indène-Bromuration des diphénylindènes

Pour préparer le bromo-1 diphényl-2.3 indène, XIII, nous avons tout d'abord voulu utiliser la méthode de Thiele et Ruggli (13) qui consiste à transformer par BrH l'acétoxy-1 diphényl-2.3 indène, XXI, obtenu par cyclisation de la benzaldésoxybenzoïne.

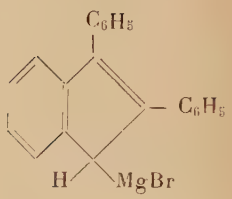
N'ayant pu améliorer le rendement (20 o/o) de cette cyclisation, nous avons jugé préférable d'essayer d'obtenir le bromodiphénylindène, XIII, par bromuration des diphényl(1.2 et 2.3)indènes, XXII et XXIII, produits facilement accessibles (14), (15). La bromuration du diphényl-2.3 indène, XXIII, aurait dû, en effet, nous donner le bromo-1 diphényl-2.3 indène, XIII, si l'on s'en tient aux résultats signalés par Bañus et Medrano (16). Cependant, au lieu du corps jaune indiqué par ces auteurs comme étant le dérivé bromé, XIII, nous n'avons obtenu qu'un produit, jaune il est vrai, mais qui fondait à 197° au lieu de 159° et qui a été reconnu, par l'analyse, comme étant un dérivé tribromé, de formule brute $C_{21}H_{15}Br_3$. L'étude de ce produit n'a pas été poursuivie.



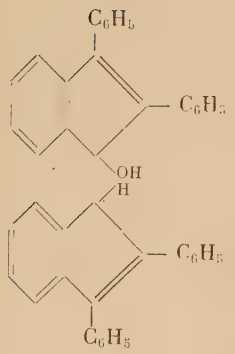
III



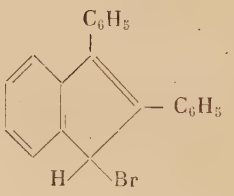
IV



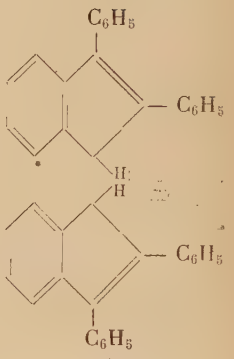
V



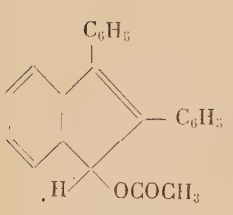
VI



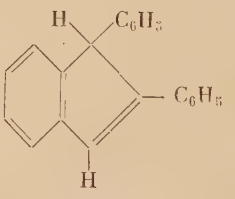
XIII



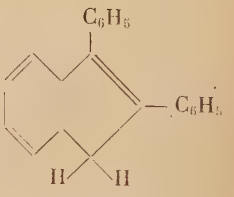
XIV



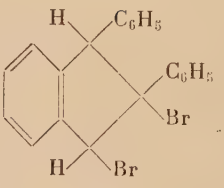
XXI



XXII



XXIII



XXIV

Nous avons constaté que ce n'est que par l'action du N-bromo-succinimide qu'il y a bromuration du méthylène en 1 du diphényl-2.3 indène, XXIII, avec formation du dérivé bromé attendu, XIII. Il est à noter que, dans les mêmes conditions, le N-bromo-succinimide ne réagit pas sur le diphényl-1.2 indène, XXIII.

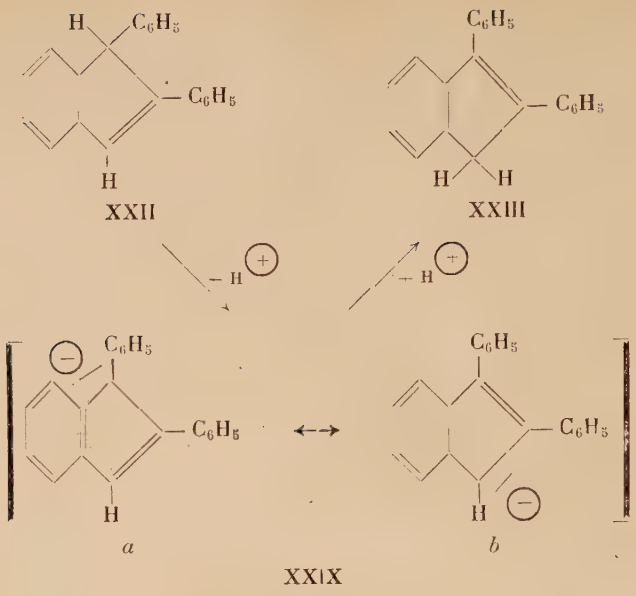
Ces résultats sont en accord avec ce que l'on sait sur l'action du N-bromo-succinimide qui permet de remplacer un H d'un méthylène en α d'une double liaison par un brome, mais non pas celui qui est fixé sur un carbone tertiaire.

Le même indène monobromé, XIII, a été obtenu de manière bien plus simple et plus avantageuse en traitant le diphényl-1.2 indène, XXII, par le brome en excès et, de ce fait, on peut se demander si une erreur de transcription ne se serait pas glissée dans le mémoire de Bañus et Medrano : peut-être ces auteurs ont-ils fait la bromuration sur le diphényl-1.2 indène, XXII, et non sur le diphényl-2.3 indène, XXIII.

L'action du brome sur le diphényl-1.2 indène, XXII, peut d'ailleurs s'expliquer en admettant d'abord l'addition d'une molécule de brome en 2.3 de l'indène, XXII, avec formation du dibromo-2.3 diphényl-1.2 indane, XXIV, instable, perdant rapidement BrH pour donner le dérivé bromé, XIII. Cette explication concorde avec le fait que le bromo-1 diphényl-2.3 indène, XIII, ne fixe ni BrH ni Br_2. De plus, une constatation du même genre a été faite récemment par Feemann et Amstutz (17), également dans la série indénique.

L'interprétation ionique permet aussi de montrer que nous pouvions nous attendre à ces réactions. L'hydrogène en position 1 dans le diphényl-1.2 indène, XXII, est très mobile, par suite de la conjugaison des effets activants d'une double liaison et de deux aryles :

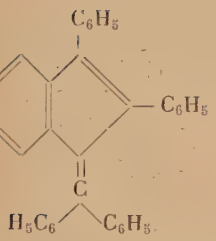
Par contre, dans le diphényl-2.3 indène, XXIII, les hydrogènes en position 1 sont moins mobiles, car il n'y a plus activation que par la double liaison et un seul aryle. Ceci explique encore pourquoi le diphényl-1.2 indène, XXII, se transpose en son isomère 2.3, XXIII, par les alcalis, alors que la réaction inverse ne se fait pas. Cette isomérisation prototropique s'interprète en admettant que l'alcali donne transitoirement l'anion, XXIX*a*, mésomère de l'anion XXIX*b*, capable de fournir le diphényl-2.3 indène, XIII.



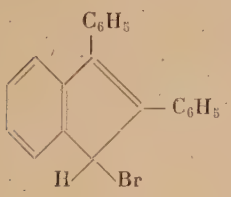
II. — Le tétraphényl-2.3.2′3′ *bis*-indényle-1.1′ (XIV)

Le magnésium, même activé, ne réagissant pas sur le dérivé bromé, XIII, nous ne pouvions obtenir le magnésien directement. Nous avons alors pensé que la mobilité des hydrogènes en position 1 dans le diphényl-2.3 indène, XXIII, serait suffisante pour obtenir, par double décomposition avec un magnésien ordinaire, le bromure de diphénylindénylmagnésium, exactement comme dans le cas de la préparation du magnésien de l'indène (cf. chapitre II).

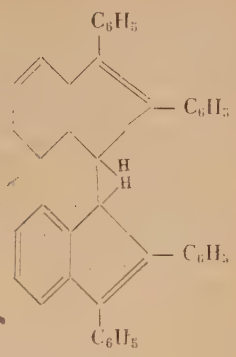
Mais en suivant le même mode opératoire qu'avec l'indène c'est-à-dire après un reflux de 8 heures dans le toluène, le bromure d'éthylmagnésium ne réagit pas sur le diphényl-2.3 indène, XXIII. En effet, la solution toluénique, devant contenir théoriquement le bromure de diphényl-2.3 indénylmagnésium, V, n'a donné de réaction ni avec la benzophénone, ni avec la diphénylindone. En opérant en atmosphère d'azote nous avons également retrouvé les produits de départ.



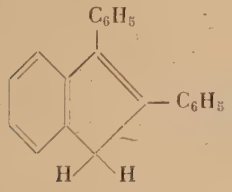
VIII*f*



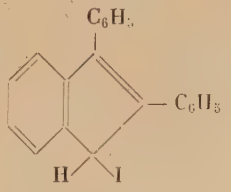
XIII



XIV



XXIII



XXV

Il semble que la présence des phényles sur la double liaison-2.3 du diphénylindène, XXIII, diminue l'activité réactionnelle du groupement CH_2 ; aussi avons-nous augmenté la température de la réaction en utilisant le xylène. Par action sur la benzophénone, nous avons alors isolé un peu de tétraphényl-2.3.8.8′ benzofulvène, VIII*f*, mais la quantité de magnésien formé devait être très faible. D'ailleurs, par hydrolyse de la solution xylénique du magnésien, on obtient, à côté d'une grande quantité de diphényl-2.3 indène, XXIII, un produit incolore ($F_{inst.}$ 263°) qui a été identifié au tétraphényl-2.3.2′.3′ *bis*-indényle-1.1′ que nous devions préparer par la suite.

Devant les difficultés d'obtention du dérivé magnésien du bromo-diphénylindène, XIII, nous avons essayé d'en faire l'organo-lithium. Gilman et ses collaborateurs (18) ont obtenu toute une série de composés organo-lithiens par réaction d'échange avec le butyl-lithium. L'utilisation de ce réactif avec le diphényl-2.3 indène, XXIII, et le bromo-1 diphényl-2.3 indène, XIII, n'a pas donné de meilleurs résultats.

Les essais avec le bromo-1 diphényl-2.3 indène, XIII, n'étant guère encourageants, nous avons voulu opérer avec un dérivé à halogène plus réactif. A cet effet, nous pensions préparer le dérivé iodé, XXV, par action de l'iodure de sodium sur le bromo-1 diphényl-2.3

indène, XIII, en solution dans l'acétone. Cette réaction a donné, avec un bon rendement un produit incolore (F = 265°) ne contenant pas d'iode et identique à celui obtenu lors des essais de préparation de bromure de diphénylindénylmagnésium : c'est le tétraphényl-2.3.2′.3′ *bis*-indényle-1.1′, XIV, comme nous le montrent d'ailleurs son analyse et ses propriétés.

Sa formation peut s'expliquer par la grande aptitude réactionnelle du dérivé iodé, XXV, cherché : celui-ci, aussitôt formé, se doublerait avec libération d'iode mis en évidence au cours de la réaction.

Straus, Kuhnel et Haensel (19) ont préparé, par un doublement analogue, le dibromo-3.3′ *bis*-indénylidène-1.1′ en traitant le tribromo-1.1.3 indène par Na dans l'acétone.

Ce doublement de la molécule indénique se produit également par action du sodium métallique sur le bromodiphénylindène, XIII, mais la quantité de tétraphényl *bis*-indényle, XIV, formé est assez faible (30 o/o).

L'hydrocarbure, XIV, possède deux Carbones asymétriques en 1.1′, dans une molécule symétrique par rapport à un plan ; il doit donc exister deux stéréoisomères. Nous les avons effectivement séparés. L'isomère F. 265°, beaucoup plus soluble que l'isomère F. 327°, est celui qui se forme en large prépondérance (60 o/o).

III. — Le tétraphényl-2.3.2′.3′ *bis*-indénylidène-1.1′ (III)

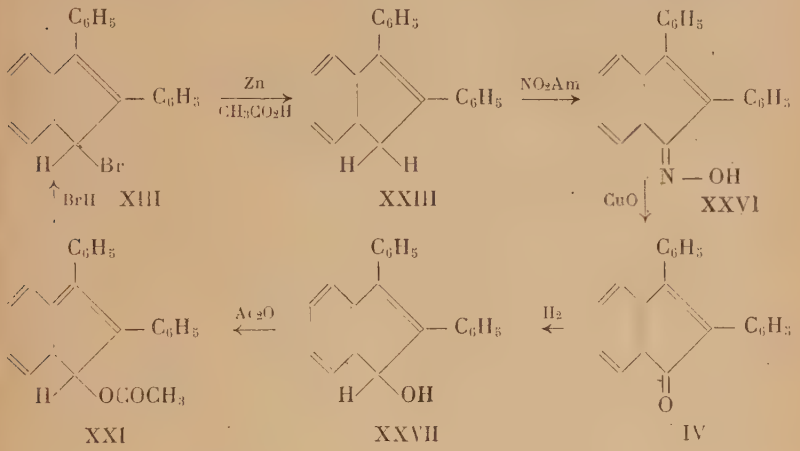
La déshydrogénation des deux isomères du tétraphényl *bis* indényle, XIV, devait conduire à l'hydrocarbure, III, objet principal de nos recherches. Effectivement les composés, XIV, traités par la litharge ont donné un produit brun $F_{inst.} = 278°$, qui est le tétraphényl-2.3.2′.3′ *bis*-indénylidène-1.1′, III. La déshydrogénation par le nitrobenzène nous a également donné le même produit.

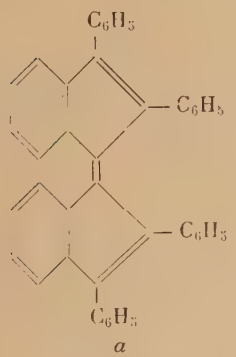
De plus, le bromo-1 diphényl-2.3 indène, XIII, fournit par la potasse à 300° directement, par doublement de la molécule indénique et élimination de BrK et HOH, le tétraphényl *bis*-indénylidène, III. Cette méthode de préparation de l'hydrocarbure, III, est d'ailleurs la plus rapide puisque l'on évite le passage intermédiaire par le tétraphényl *bis*-indényle, XIV.

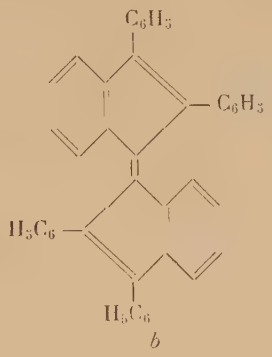
Bien qu'un certain nombre de transpositions soient possibles dans la série des diphénylindanes, en particulier, avec les dérivés halogénés (20), et, bien que l'on ne soit pas arrivé à scinder, par oxydation, l'hydrocarbure, III, en diphénylindone, IV, les faits expérimentaux indiqués ci-dessous semblent montrer que l'on a bien obtenu le tétraphényl-2.3.2′.3′ *bis*-indénylidène-1.1′, III, au cours de la réaction brutale de préparation décrite plus haut.

Cette réaction étant effectuée avec le bromo-1′ diphényl-2.3

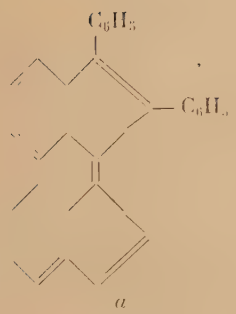
indène, XIII, il importe de rappeler que la constitution de ce produit est bien établie : elle se rattache à celle de la diphénylindone, IV, par passage inverse d'un corps à l'autre suivant deux voies distinctes.

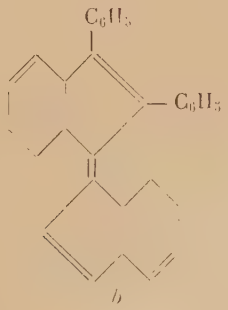






III





XI

En effet, Thiele et Ruggli (21) ont préparé la diphénylindone, IV, à partir du dérivé bromé, XIII, en passant intermédiairement par le diphénylindène, XXIII, puis l'oxime, XXVI. Nous avons vérifié que le bromodiphénylindène, XIII, traité par le zinc donnait effectivement le diphényl-2.3 indène, XXIII.

Le retour de IV à XIII a également été effectué : Bañus et de Salas (22), par hydrogénation de la diphénylindone, IV, ont obtenu l'indénol, XXVII, qui, traité par l'anhydride acétique, donne l'acétate de l'indénol, XXI, lequel, enfin, conduit au bromodiphénylindène, XIII, ainsi que nous l'avons vérifié.

On pouvait se demander si, lors de la formation de l'hydrocarbure, III, il ne pouvait pas se produire une migration d'un des phényles, migration que plusieurs auteurs ont constaté dans la série indénique (20), (23). Mais le système phénylé en 2.3 est très stable : nous l'avons constaté lors de la bromuration des diphénylindènes et Koelsch et Johnson (24) l'ont prouvé lors d'une étude sur l'isomérisation de quelques dérivés indéniques.

L'hydrocarbure, III, étant obtenu à partir de deux molécules de bromodiphénylindène, XIII, nous pouvons admettre que l'on a le squelette *bis*-indénique, avec quatre phényles en 2.3.2′.3′ et des deux liaisons éthyléniques en 2.3 et 2′.3′.

D'autre part, cet hydrocarbure, III, fixe BrH en donnant un monobromhydrate, BrH n'attaquant pas la double liaison indénique (cf. première partie de ce chapitre), ce fait implique la présence d'une troisième liaison éthylénique en 1.1′, comme dans le cas du diphényl-2.3 *bis*-indénylidène 1.1′, XI, dont la synthèse a été réalisée précédemment (cf. chapitre II).

Il y a toutefois une remarque à faire concernant cette double liaison en 1.1′. En effet, son existence devait théoriquement nous donner deux isomères : le *cis*, III*a*, et le *trans*, III*b*, comme dans le cas du diphényl-2.3 *bis*-indénylidène, XI. Or, tous les essais effectués sur le corps obtenu : purification chromatographique, action de la lumière, passage au dérivé bromé et déshydratation ultérieure, ne nous ont pas permis de constater la formation d'un isomère. Pour des raisons d'empêchement stérique il semble d'ailleurs que le dérivé *trans*, III*b*, ne puisse se former, car l'interférence des deux enchaînements benzo-indéniques avec les phényles en 2.2′ ne peut permettre à l'enchaînement *bis*-indénylidénique d'être plan.

Par contre, dans le diphényl-2.3 *bis*-indénylidène, XI, les conditions d'empêchement stérique sont moins importantes et c'est sans doute la raison pour laquelle nous avons isolé les deux isomères, XI*a* et XI*b*. De plus, nous avons constaté que l'on ne pouvait construire, avec les modèles Leybold, l'isomère *trans*, III*b*, de l'hydrocarbure, III, tandis que l'isomère *cis*, III*a*, se réalise parfaitement. En accord avec tous

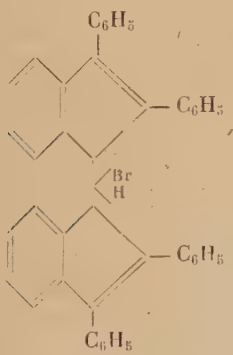
les arguments énoncés, le corps obtenu serait donc le tétraphényl-2.3.2′.3′ *bis*-indénylidène-1.1′ *cis*, IIIa.

Ce corps a les propriétés suivantes : les solutions, de couleur rouge foncé, ne sont pas fluorescentes et sont stables à la lumière solaire en présence d'oxygène ; c'est ainsi qu'après une exposition de 48 heures effectives au soleil dans CS_2 et 120 heures dans l'éther, nous avons retrouvé l'hydrocarbure, III, inaltéré. Cette absence de photooxydabilité était d'ailleurs prévisible car la structure III est dépourvue de toute région sensible à la photooxydation. On y trouve, certes, des doubles liaisons conjuguées actives, mais elles n'ont pas et ne peuvent pas prendre la disposition en « triptyque » nécessaire à l'enchaînement de la molécule d'oxygène comme nous l'avons démontré par ailleurs (25).

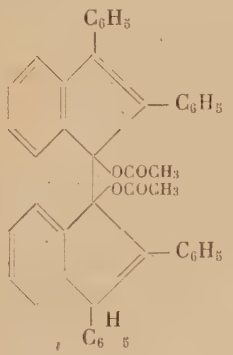
Il ne serait pas exclu, toutefois, qu'avec une forte irradiation en lumière U. V. l'on put obtenir un photo-oxyde du type peroxyde d'indène.

L'hydrocarbure, III, fixe BrH en donnant le bromo-1 tétraphényl-*bis*-indényle, XXVIII, qui, par simple chauffage à la température de son point de fusion (216°), régénère le corps initial, avec dégagement de BrH.

Nous avons fait de nombreux essais d'oxydation du tétraphényl-*bis*-indénylidène, III, espérant que la molécule se scinderait en diphénylindone. Malheureusement nous n'avions que peu de chance d'arriver au résultat, car la diphénylindone est très facilement oxydable (même par le MnO_4K à 1 o/o) (27), alors que le produit, III, résiste au MnO_4K à 10 o/o et au mélange chromique à chaud.



XXVIII



XXX

C'est pourquoi les divers oxydants utilisés (H_2O_2, Cr_2O_3, O_3, IO_4H...) ne nous ont pas conduit au résultat cherché, l'hydrocarbure III restant

inattaqué ou ne donnant qu'une résine. Signalons toutefois que le tétraacétate de plomb a donné le dérivé diacétoxylé, XXX, comme on pouvait s'y attendre, dérivé qui, lui non plus, n'a pu être scindé.

Partie expérimentale.

Diphényl-1.2 indène (XXII). — Le diphényl-1.2 indène a été préparé par cyclisation de la benzylhydrobenzoïne, en modifiant quelque peu la méthode indiquée par Orechoff (14) :

On porte au reflux, pendant 10 heures, un mélange de 10 g. de benzylhydrobenzoïne (voir Orechoff (26)), et de 80 g. de chlorure d'acétyle fraîchement rectifié. Le glycol se dissout avec un violent dégagement de ClH. On laisse refroidir : le diphényl-1.2 indène se dépose. On le sépare et le lave avec quelques centimètres cubes d'acide acétique. On obtient ainsi un premier jet de carbure presque pur : $F_{inst.}$ 177° (F. Orechoff : 176°).

La solution acétique et chlorhydrique est de nouveau portée au reflux pendant 10 heures pour continuer la réaction ; puis on concentre au quart du volume, ce qui donne un deuxième jet de diphényl-1.2 indène. 1er et 2e jets : 7,4 g. (Rt = 84 o/o).

On peut d'ailleurs se rendre compte quand toute la benzylhydrobenzoïne est transformée, car celle-ci donne une coloration verte avec SO_4H_2 tandis que le diphényl-1.2 indène ne donne aucune coloration.

Les rendements sont meilleurs quand on opère sur d'assez grandes quantités de benzylhydrobenzoïne.

Réaction sur	1 g.	de benzylhydrobenzoïne. .	Rt = 25 o/o
»	2,5 »	» . .	Rt = 41 o/o
»	5 »	» . .	Rt = 53 o/o
»	10 »	» . .	Rt = 84 o/o
»	25 »	» . .	Rt = 94 o/o

Diphényl-2.3 indène (XXIII). — Le passage du diphényl-1.2 indène au diphényl-2.3 indène a été fait par P. Ruggli (15), en chauffant le diphényl-1.2 indène avec de la potasse alcoolique. Voici la technique que nous avons utilisée. On ajoute 2 g. de diphényl-1.2 indène à une solution de 0,5 g. de potasse anhydre en pastilles dans 150 cm³ d'alcool éthylique à 90°. On amène à 50 cm³ la solution alcoolique qui devient jaune foncé. Par refroidissement, on obtient un premier jet de diphényl-2.3 indène : $F_{inst.}$ 109° (F. Ruggli : 109°). On concentre l'alcool résiduaire jusqu'à 15 cm³ et on obtient un deuxième jet : $F_{inst.}$ 109°. On recristallise dans l'acide acétique puis dans la ligroïne 70°-80°. Aiguilles presque incolores : $F_{inst.}$ 109°-110°. Poids 1,5 g. (Rt = 75 o/o).

Le produit brut contient un peu de diphénylindone, qui lui donne sa coloration jaune.

Dérivé tribromé, $C_{21}H_{13}Br_3$. — On dissout 1 g. de diphényl-2.3 indène dans 10 cm³ de CCl_4 et on ajoute 1 cm³ de brome (excès 2,5 fois la théorie calculée pour $2Br_2$). Il se produit un violent dégagement de BrH. On chasse le brome et le CCl_4 sous vide partiel. On cristallise dans 5 cm³ d'acide acétique. Magnifiques prismes allongés jaunes : $F_{inst.}$ 195°. Après une deuxième cristallisation dans l'acide acétique : $F_{inst.}$ 196°-197°. Poids 1,2 g. (Rt = 65 o/o). Mélangé avec le bromodiphénylindène : $F_{inst.}$ 140°.

Anal. : Tr. c/o : C, 49,7 ; H, 2,9 ; Br, 47,1. — Calc. : C, 49,74 ; H, 2,95 ; Br, 47,28.

En faisant la réaction avec seulement 0,2 cm³ de brome ($2Br_2$), nous n'avons obtenu aucun corps défini.

Bromo-1 diphényl-2.3 indène (XIII). — A. *Préparation par la méthode de Thiele et Ruggli.* — Pour préparer le bromo-1 diphényl-2.3 indène, XIII, nous avons d'abord utilisé la méthode de Thiele et Ruggli (13) qui consiste à transformer par l'acide bromhydrique l'acétoxy-1 diphényl-2.3 indène, XXI, obtenu par cyclisation de la benzaldésoxybenzoïne. Cette dernière opération était faite par l'anhydride acétique et l'acide sulfurique, mais les auteurs n'obtenaient qu'un faible rendement en acétoxy-1 diphényl-2.3 indène, XXI, par suite de la formation de deux autres produits de constitution inconnue. Nous avons voulu augmenter le rendement de cette réaction en utilisant, à la place de l'acide sulfurique, d'autres acides tels que ClH, PO_4H_3 et BrH. Ces essais n'ont pas été couronnés de succès : avec ClH, la réaction est encore plus complexe qu'avec SO_4H_2 et, avec PO_4H_3, il n'y a aucune réaction ; toutes les autres conditions indiquées par Thiele et Ruggli étant respectées. Quant à la réaction avec BrH, elle ne nous a donné qu'un produit incolore, de constitution inconnue.

B. *Préparation par action du N-bromo succinimide sur le diphényl-2.3 indène.* — On porte au reflux, pendant 4 heures, un mélange de 3 g. de diphényl-2.3 indène, 3 g. de N-bromosuccinimide (excès 60 o/o) et 60 cm³ de CCl_4. On laisse refroidir et on filtre le bromosuccinimide en excès et le succinimide formé insolubles dans le tétrachlorure froid. La solution de tétrachlorure, après avoir été lavée à l'eau carbonatée, est évaporée. On fait cristalliser dans 100 cm³ d'acide acétique. Prismes allongés jaunes. 1er jet (2 g.) : $F_{inst.}$ 158° ; 2e jet (1,5 g.) : $F_{inst.}$ 157° (Rt = 87 o/o).

Le point de fusion mélangé avec du bromodiphénylindène préparé suivant la méthode de Thiele (13) ne présente pas de dépression.

Anal. : Tr. o/o : C, 72,5 ; H, 4,5 ; Br, 22,5. — Calc. : C, 72,63 ; H, 4,36 ; Br, 23,01.

Le bromo-1 diphényl-2.3 indène, chauffé au reflux de l'acide acétique avec un peu de zinc en poudre, redonne le diphényl-2.3 indène. Remarquons que le point de fusion mélangé du bromodiphénylindène et du diphényl-2.3 indène est intermédiaire entre les points de fusion de ces deux produits. $F_{inst.}$ 127°.

Le bromodiphénylindène ne fixe pas BrH et le brome ne l'attaque pas non plus en solution dans CCl_4.

C. *Préparation par action du brome sur le diphényl-1.2 indène.* — A une suspension de 1 g. de diphényl-1.2 indène dans 20 cm³ de CCl_4, on ajoute 0,2 cm³ de brome. Le diphényl-1.2 indène se dissout tandis qu'il se produit un violent dégagement de BrH. On chasse le brome et CCl_4 et on reprend la masse résultante par 15 cm³ de benzène qu'on lave avec de l'eau carbonatée. On chasse le benzène et on fait cristalliser dans 10 cm³ d'acétone. Quantité obtenue : 0,105 g. (Rt = 80 o/o). $F_{inst.}$ 158°.

Mélange avec le bromodiphénylindène préparé par la méthode de Thiele (13). $F_{inst.}$ 158°.

Il faut remarquer que le rendement en bromodiphénylindène diminue au fur et à mesure que l'on fait la bromuration sur des quantités croissantes de diphényl-1.2 indène.

Bromuration sur 1 g. de diphénylindène.	Rt = 80 o/o
» 2 » »	Rt = 40 o/o
» 5 » »	Rt < 10 o/o

Tétraphényl-2.3.2′.3′ *bis*-indényle-1.1′ isomères *cis* et *trans* (XIV), $C_{42}H_{30}$. — A. *Par action de l'iodure de sodium sur le bromo-1 diphényl-2.3 indène.* — On porte au reflux, pendant 30 minutes, 1,4 g. de bromo-1 diphényl-2.3 indène en solution dans 70 cm³ d'acétone à 10 o/o d'iodure de sodium. On jette sur eau et on extrait au benzène le précipité ainsi obtenu. La solution benzénique, décolorée par une solution de bisulfite de sodium puis séchée sur SO_4Na_2 est amenée à 8 cm³. On obtient ainsi un premier jet (0,14 g.) constitué uniquement par un premier isomère $F_{inst.}$ 327°. On recristallise dans le benzène, prismes incolores $F_{inst.}$ 327°. Par concentration de la solution-mère benzénique on obtient un deuxième jet (0,87 g.) constitué par l'isomère 265°, beaucoup plus soluble. On recristallise dans l'oxyde de butyle : petits prismes incolores : $F_{inst.}$ 265°. Rendement global : 70 o/o.

D'une façon générale l'isomère F. 265° est beaucoup plus soluble dans les solvants que l'isomère F. 327°. Il est peu soluble dans l'éther, mais très soluble dans le benzène et l'oxyde de butyle chaud.

Anal. : Tr. o/o : Isomère F. 327° ; C, 94,2 ; H, 5,7 ; Isomère F. 265° ; C, 94,1 ; H, 5,6. — Calc. : C, 94,34 ; H, 5,66.

Le mélange des deux isomères fond à 255°.

B. *Par action du sodium métallique sur le bromo-1 diphényl-2.3 indène.* — On porte au reflux pendant 2 heures 0,1 g. de bromo-diphénylindène, 0,1 g. de sodium métallique et 5 cm³ de benzène anhydre. Le benzène se colore en rouge. On le lave à l'eau chlorhydrique, le sèche sur SO_4Na_2, et le concentre. Le résidu est cristallisé dans le benzène.

Nous n'avons obtenu que l'isomère F. 265° par cette méthode (0,027 g.). Rt = 36 o/o.

Tétraphényl-2.3.2'.3' *bis*-indénylidène-1.1', $C_{42}H_{28}$ (III). — A) *Par action de la potasse fondue sur le bromo-1 diphényl-2.3 indène.* — On porte à 300°, pendant 3 minutes, dans un tube en verre ordinaire, un mélange intime de 0,2 g. de bromo-1 diphényl-2.3 indène et de 2 g. de potasse anhydre en pastilles, préalablement broyés au mortier. Une masse brune se forme à la surface de la potasse fondue. On agite le tout à l'aide d'une spatule en nickel, on laisse refroidir et on extrait avec 10 cm³ de benzène qu'on lave ensuite à l'eau chlorhydrique. Le benzène est alors décanté, séché sur SO_4Na_2, puis évaporé. On dissout la masse brun-rouge résultante dans un mélange de 5 cm³ de cyclohexane et 2 cm³ d'éther chaud. Par refroidissement, le carbure cristallise. Petits prismes violet noir : $F_{inst.}$ 278°.

En concentrant la solution de cyclohexane on obtient un deuxième jet : $F_{inst.}$ 274°. Les rendements varient entre 50 et 80 o/o suivant les opérations. Le rendement moyen, pour six opérations, a été de 72 o/o (0,1 g.).

Le tétraphényl *bis*-indénylidène est très soluble dans le benzène, l'acétate d'éthyle, beaucoup moins dans le cyclohexane et l'éther froid, très peu dans l'alcool.

Anal. : Tr. o/o : C, 94,6 ; H, 5,4. — Calc. : C, 94,70 ; H, 5,30.

La réaction ne marche pas quand on opère dans un tube en verre Pyrex.

Le carbure ainsi obtenu fixe BrH et décolore les solutions de brome dans CCl_4. Il n'est pas photooxydable : une exposition de 48 heures au soleil en solution dans CS_2 ne l'a pratiquement pas altéré.

B. *Déshydrogénation des deux isomères du tétraphényl* bis-*indényle.* — *a*) Par la litharge : on porte à 300° pendant 3 minutes et en agitant, un mélange homogène de 0,1 g. de tétraphényl *bis*-indényle isomère F. 265° et de 1 g. de litharge. On extrait avec 10 cm³ de benzène. On chasse le benzène et on fait cristalliser dans 3 cm³ de cyclohexane : 1er et 2e jets (0,07 g.) : $F_{inst.}$ 278° (Rt = 70 o/o). L'iso-

mère F. 327° se déshydrogène de la même façon mais en chauffant alors à 350°.

Le point de fusion mélangé avec du tétraphényl *bis*-indénylidène préparé en A) ne subit pas de dépression.

b) Par le nitrobenzène : on porte au reflux pendant 8 heures 100 mg. de tétraphényl *bis*-indényle (isomère F. 265°) et 10 cm³ de nitrobenzène. Celui-ci se colore de plus en plus en rouge foncé ; on le chasse sous vide. On fait cristalliser dans le cyclohexane comme précédemment. 1er et 2e jets (0,06 g.) : $F_{inst.}$ 276° (Rt = 60 o/o).

Bromo-1 tétraphényl-2.3.2'.3' *bis*-indényle, $C_{42}H_{29}Br$ (XXVIII). — A une solution de 0,2 g. de tétraphényl *bis*-indénylidène dans 10 cm³ de benzène anhydre on ajoute 10 cm³ d'acide acétique saturé en BrH. Quand la solution est totalement décolorée, ce qui demande 3 à 4 minutes, on la traite par l'eau. Un précipité blanc apparaît qui se dissout aussitôt dans la couche benzénique. Celle-ci, lavée à l'eau bicarbonatée puis séchée sur SO_4Na_2 est concentrée. On cristallise dans 5 cm³ de cyclohexane. Petits rectangles incolores : $F_{inst.}$ 216°. 1er et 2e jets : 0,17 g. (Rt = 73 o/o).

Anal. : Tr. o/o : Br, 12,8. — Calc. : Br, 13,04.

Ce bromure est très soluble dans le benzène, beaucoup moins dans l'éther et le cyclohexane froid.

Par simple chauffage, pendant 30 minutes, à la température du point de fusion, il perd BrH et redonne l'hydrocarbure initial. $F_{inst.}$ 278°.

Diacétoxy-1.1' tétraphényl-2.3.2'.3' *bis*-indényle-1.1', $C_{46}H_{34}O_4$ (XXX). — On porte au reflux jusqu'à décoloration totale 0,2 g. de tétraphényl *bis*-indénylidène et un peu de tétra-acétate de plomb en solution dans l'acide acétique. On jette sur eau et on extrait au benzène le précipité blanc ainsi obtenu. La solution benzénique, préalablement lavée à l'eau bicarbonatée puis séchée sur SO_4Na_2, est évaporée. On lave à l'éther et on fait cristalliser dans l'acide acétique. Prismes incolores : $F_{inst.}$ 315°. Peu solubles dans l'éther, bien solubles dans l'acide acétique et le benzène chauds. 1er et 2e jets : 0,13 g. (Rt = 50 o/o).

Anal. : Tr. o/o : C, 84,2 ; H, 5,4. — Calc. : C, 84,89 ; H, 5,26.

(Travail effectué au Laboratoire de Chimie organique du Collège de France, Prof. Ch. Dufraisse*).*

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et M. Badoche. — *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, 1381.
(2) W. Schlenk et E. Bergmann. — *Lieb. Ann.*, 1928, **463**, 218.
(3) A. Orechoff. — *Ber.*, 1914, **47**, 93.
(4) E. Bergmann et H. Weisz. — *Lieb. Ann.*, 1930, **480**, 64.
(5) Ch. Dufraisse et A. Etienne. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], **14**, 1042.
(6) C. F. Allen et J. A. van Allan. — *J. Am. Soc.*, 1948, **70**, 2069.
(7) Ch. Courtot. — *Ann. Chim.*, 1915 [9], **4**, 202.
(8) H. Gilman et J. A. Bell. — *J. Am. Soc.*, 1949, **71**, 1499.
(9) F. Runge. — *Organometallverbindungen Wissenschaftliche Verlags Gesellschoft.* M. B. H. Stuttgart, 1944, p. 200 et suivantes.
(10) V. Grignard et Ch. Courtot. — *C. R.*, 1911, **152**, 272 ; 1912, **154**, 361.
(11) R. Weissgerber. — *Ber.*, 1911, **44**, 1443.
(12) W. Sheehan, H. Kelly et W. Carmody. — *Ind. Eng. Chem.*, 1937, **29**, 576.
Voir aussi V. Grignard (*Traité de Chimie organique*), **17**, 840.
(13) J. Thiele et P. Ruggli. — *Lieb. Ann.*, 1912, **393**, 61.
(14) A. Orechoff. — *Bull. Soc. Chim.*, 1922, **31**, 253.
(15) P. Ruggli. — *Lieb. Ann.*, 1917, **414**, 125.
(16) G. Banus et L. Medrano. — *Ann. Soc. Esp. Phys. et Chim.*, 1923, **207**, 461.
(17) J. F. Feemann et E. D. Amstutz. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1522.
(18) H. Gilman. — *J. Org. Chem.*, 1936, **1**, 538.
(19) F. Strauss, R. Kuhnel et R. Haensel. — *Ber.*, 1933, **66**, 1847.
(20) M. Vaillant. — *C. R.*, 1950, **230**, 762.
(21) J. Thiele et P. Ruggli. — *Lieb. Ann.*, 1912, **393**, 72.
(22) G. Banus et E. de Salas. — *Ann. Soc. Esp. Phys. et Chim.*, 1935, **33**, 53 ; *Z.*, 1935, II, p. 3769.
(23) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et F. Baylocq. — *Bull. Soc. Chim.*, 1928 [4], **43**, 1371.
(24) C. F. Koelsch et P. R. Johnson. — *J. Am. Soc.*, 1943, **65**, 567.
(25) Ch. Dufraisse, A. Etienne et P. Vallette. — *C. R.*, 1950, **231**, 1109.
(26) A. Orechoff. — *Bull. Soc. Chim.*, 1919, **25**, 108.
(27) D. Ivanov et D. Ivanov Dalev. — *Ann. Univ. Sophia*, II, fasc. phys. math., livre 2, **33**, 305 (1937) ; *Chem. Abstr.*, 1938, **32**, 3371.

PRÉPARATION ET STRUCTURE DU CARBONATE NEUTRE DE NICKEL ANHYDRE CRISTALLISÉ

Par René de SAINT LÉON LANGLÈS

I. — INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé, en entreprenant le travail qui fait l'objet de ce mémoire, de lever l'incertitude qui subsistait alors sur l'existence du carbonate neutre de nickel anhydre cristallisé. En effet, bien que de Senarmont (1) ait indiqué en 1850, dans un important article sur la synthèse hydrothermique de quelques espèces minérales, avoir obtenu du carbonate de nickel anhydre sous forme d'un sable cristallin d'un blanc verdâtre composé de rhomboèdres reconnaissables au microscope, les différents auteurs qui s'efforcèrent par la suite, et à des dates relativement récentes, de reproduire ses essais, échouèrent dans leurs tentatives et ne purent isoler du carbonate de nickel bien cristallisé.

De Senarmont opérait de deux façons différentes : ou bien il faisait réagir à 140° C en récipient clos pendant 18 heures une solution de chlorure de nickel sur du carbonate de calcium, ou bien il mélangeait à 150° C des solutions de chlorure de nickel et de bicarbonate de sodium sursaturées d'anhydride carbonique et laissait ensuite se dégager très lentement l'excès de CO_2.

Cependant en 1929, Ferrari et Colla (2), désirant déterminer par les rayons X les constantes réticulaires des carbonates de la série du fer, ne purent reproduire la synthèse du carbonate de nickel.

De même en 1933, Krustinsons (3), faisant réagir à 180° pendant 40 heures du carbonate de calcium sur une solution de chlorure de nickel, obtint, non pas le carbonate, mais une solution solide de $NiCl_2$ et de CO_3Ni contenant un pourcentage variable de chlorure dépendant des conditions de l'expérience. La poudre obtenue, verte et cris-

Ann. de Chim., 12e série, t. 7 (Septembre-Octobre 1952).

talline, était soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique concentrés et chauds.

Au contraire, en 1930, Muller et Luber (4) signalaient la formation d'un composé biréfringent, auquel la microanalyse donnait la formule CO_3Ni, par abandon pendant quatre jours, en présence d'acide sulfurique concentré, d'une solution de bicarbonate de nickel dans un autoclave rempli d'anhydride carbonique sous une pression de 30 atmosphères.

Du point de vue chimique, le problème que nous nous étions posé présentait de l'intérêt, l'élément suivant, le cuivre, le dernier de la famille de transition des métaux ferreux, ne fournissant sous sa valence 2 que des hydrocarbonates tels que la malachite CO_3Cu, $Cu(OH)_2$ ou l'azurite $2CO_3Cu$, $Cu(OH)_2$. Par suite de l'hydrolyse des sels cuivriques, liée au caractère peu électropositif de l'élément, la précipitation à 200° C d'un sel de cuivre (sulfate ou chlorure) par un carbonate alcalin ne conduit pas au carbonate neutre mais à la malachite.

Le caractère électropositif du nickel est-il suffisant pour que cet élément nous fournisse dans les mêmes conditions, suivant l'assertion de de Senarmont du carbonate neutre ? Telle était la question que nous nous sommes posée et à laquelle nous avons pu répondre affirmativement.

Notons que l'on rencontre dans la nature un hydrocarbonate de nickel, la zaratite ou texatite de formule CO_3Ni, $2Ni(OH)_2$, nH_2O (5), et que l'on sait préparer au moins un carbonate hydraté : l'hexahydrate CO_3Ni, $6H_2O$ obtenu soit par mélange de solutions de nitrate de nickel et de bicarbonate de sodium saturé de gaz carbonique (Sainte-Claire Deville (6)), soit par l'action en présence d'eau de l'anhydride carbonique sous pression sur du nickel métallique (Muller et Luber (4)) ou sur l'hydroxyde de nickel (Mme J. Rossetti-François (7)) ; Nanty (8) indique avoir obtenu le trihydrate CO_3Ni, $3H_2O$ par addition d'une solution de bicarbonate de potassium à une solution d'un sel de nickel en très grand excès.

II. — MODE OPÉRATOIRE ET APPAREILLAGE

Nous avons utilisé la méthode de de Senarmont (1) sous la forme qui consiste à faire réagir entre elles deux solutions aqueuses, l'une d'un sel soluble du métal, l'autre de bicarbonate de sodium, à une température élevée, limitée par l'attaque des récipients par les réactifs utilisés.

On ne doit pas mélanger les deux solutions à la température ordinaire et les chauffer ensuite, car les produits obtenus sont alors colloï-

daux. Il est essentiel de n'opérer le mélange qu'une fois la température atteinte et cela sous une pression de gaz carbonique suffisante.

Nous avons donc été amenés à faire construire un autoclave approprié, représenté sur le schéma ci-dessous (fig. 1).

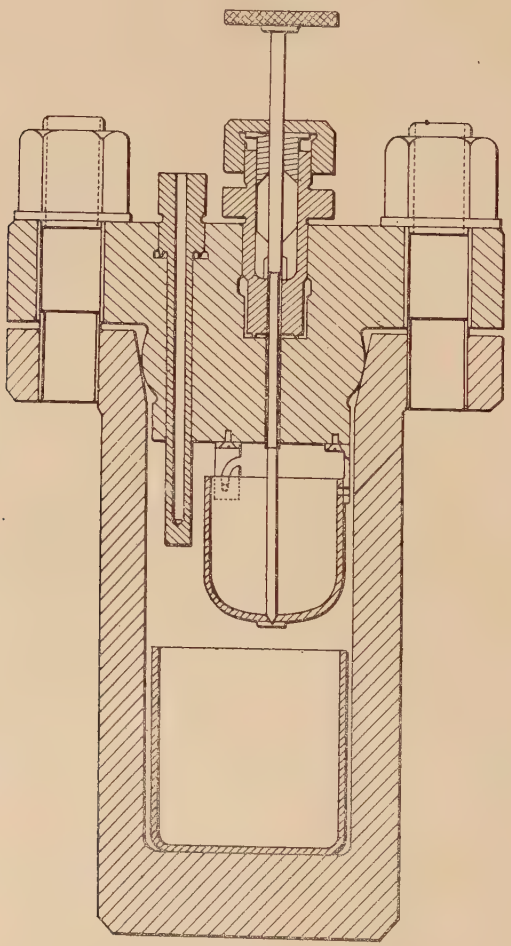


Fig. 1.

La présence d'une atmosphère de gaz carbonique et de vapeur d'eau à 250° C et sous 130 kg·/cm² posait un problème de corrosion que nous avons pu résoudre par l'emploi de l'acier inoxydable (acier spécial de la série « Uranus 10 », fabriqué par les Etablissements Jacob-Holtzer).

L'appareil est fait d'un corps cylindrique à parois épaisses, fermé par un couvercle plat tenu par une série de boulons. L'étanchéité est assurée par un rodage sphéro-conique.

Le volume intérieur est d'environ 1 litre. Un vase d'environ 450 cm^3 placé dans le fond, peut recevoir la solution aqueuse d'un sel de nickel.

Un récipient de 150 cm^3 environ est fixé sous le couvercle. Son fond est percé d'un trou qu'un pointeau manœuvré de l'extérieur peut venir obturer, ce qui permet de laisser tomber goutte à goutte, dans le vase placé au-dessous de lui, une solution de bicarbonate de sodium.

Le contrôle de la température se fait à l'aide d'un thermomètre ou d'un couple thermoélectrique que l'on introduit dans une gaine solidaire du couvercle plongeant à l'intérieur de l'enceinte.

Une tubulure permet d'introduire ou d'extraire le gaz dont la pression est mesurée par un manomètre à membrane d'acier inoxydable.

Le chauffage est assuré par le passage d'un courant électrique dans un enroulement extérieur.

Nous utilisons le gaz carbonique du commerce purifié par lavage sous pression dans une solution de chlorure chromeux (afin d'absorber l'oxygène) dans une enceinte d'acier tenant une pression de 70 kg./cm^2.

Un jeu de robinets permet de réaliser le vide dans l'autoclave à l'aide d'une trompe à eau, puis d'y envoyer du gaz carbonique sous une pression de 50 kg./cm^2. Cette manœuvre est répétée trois fois, l'autoclave se trouve alors purgé d'air et chargé de gaz carbonique.

III. — PRÉPARATION

a) CO_3Ni VERT

A 140° C, température indiquée par de Senarmont, il ne se forme pas de produit cristallisé lors de la double décomposition d'une solution de Cl_2Ni et d'une solution de CO_3NaH. Il faut opérer à une température notablement plus élevée, mais alors les récipients en Pyrex sont fortement attaqués. Un récipient en nickel se trouve rapidement percé quand on utilise des solutions chlorhydriques de chlorure de nickel. Avec l'acier inoxydable il se forme un dépôt de nickel pulvérulent peu adhérent sur les parois du vase dont l'importance augmente avec l'acidité du milieu (phénomène analogue à celui du dépôt de cuivre sur une lame de fer plongée dans une solution d'un

sel de cuivre). Il faut alors débarrasser le carbonate de nickel cristallisé des boues noirâtres ainsi formées en traitant à chaud le produit de la réaction par de l'acide chlorhydrique concentré ou par de l'eau régale, traitement qui n'altère par le carbonate de nickel. Mais il est préférable de recouvrir des vases en acier d'émaux anti-acides. L'expérience ne peut alors se répéter très souvent, car l'émail se délite et abandonne de gros grains dont on ne peut se débarrasser commodément. L'argent ne peut être utilisé, car il donne des dépôts peu adhérents de chlorure d'argent qu'il est difficile d'éliminer.

En opérant à 250° C sous une pression de 120 kg./cm² de gaz carbonique et en laissant tomber goutte à goutte une solution de CO_3HNa (0,18 mole dans 100 cm³ d'eau) dans une solution de Cl_2Ni (0,12 mole dans 100 cm³ d'eau) acidifiée par de l'acide chlorhydrique, on obtient au bout de 24 heures un précipité vert. Ce précipité, après décantation, est traité par de l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition afin de détruire les matières colloïdales (carbonates amorphes ou hydrocarbonates) et les impuretés (provenant de l'attaque des récipients) qui accompagnent les cristaux de carbonate de nickel.

Le rendement en carbonate de nickel est d'environ de 25 à 30 o/o. L'addition d'acide chlorhydrique à la solution de chlorure de nickel améliore le rendement, de même que l'addition de chlorure de sodium, mais à un degré moins marqué. Cette action est peut-être due à la formation de complexes $NiCl_4H_2$ ou $NiCl_4Na_2$. Le rendement tombe à 20 o/o quand on opère sur une solution neutre de chlorure de nickel.

Il semble que la réaction se fasse mieux avec le chlorure qu'avec le sulfate ou le nitrate, et qu'il soit préférable d'utiliser le bicarbonate de sodium plutôt que celui de potassium.

Le sable cristallin obtenu, vert clair, est composé de rhomboèdres transparents biréfringents reconnaissables au microscope; inattaquable par les acides concentrés et chauds, il peut être traité par l'eau régale à l'ébullition sans attaque apparente.

b) CO_3Ni JAUNE

Si on opère à température plus basse, 180° C, avec des solutions très concentrées (0,22 mole de $NiCl_2$ dans 25 cm³ d'eau et 0,38 mole de CO_3NaH dans 100 cm³ d'eau) et à la condition d'additionner la solution de chlorure de nickel de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, on obtient des rhomboèdres jaunes très bien formés, reconnaissables au microscope, transparents et biréfringents, qui présentent le même caractère de résistance aux acides que les rhomboèdres verts.

Avec de telles concentrations, le dépôt de nickel métallique sur les parois d'un récipient en acier est abondant. Le rendement est

mauvais et n'excède pas la moitié de celui obtenu avec la variété verte.

Si l'on opère à température plus basse, le rendement décroît très vite et l'on n'obtient plus que des produits colloïdaux.

Si l'on dépasse 180° C, il se forme de plus en plus de cristaux de la variété verte et l'on a un mélange des deux variétés pour toute température comprise entre 180° et 250° C. Ce mélange est formé de cristaux verts et jaunes distincts et nous n'avons jamais pu observer sous le microscope de cristaux de teinte intermédiaire.

IV. — PROPRIÉTÉS DU CARBONATE DE NICKEL

Il est intéressant de noter que la résistance aux acides augmente graduellement du carbonate de manganèse au carbonate de nickel (un phénomène semblable se produit pour les sulfures), ce qui nous conduit à supposer que le caractère covalent des liaisons entre l'atome métallique et les groupements CO_3 augmente progressivement du manganèse au nickel. C'est ainsi que les acides dilués attaquent à froid très facilement le carbonate de manganèse et plus lentement le carbonate de fer, alors que seuls les acides concentrés et chauds dissolvent le carbonate de cobalt et sont sans action sur le carbonate de nickel. Cette stabilité vis-à-vis des acides rapproche d'autre part le carbonate du fluorure et de l'oxyde de nickel.

La chaleur décompose le carbonate de nickel vers 400° C en anhydride carbonique et oxyde vert de nickel.

D'après E. Bertrand (9) les cristaux naturels rhomboédriques de carbonate de cobalt, uniaxes négatifs, sont dichroïques, la lumière transmise normalement par une lame parallèle à l'axe ayant une teinte rose rouge ou violette suivant que la direction de polarisation de la lumière incidente est parallèle ou normale à l'axe du cristal. Les cristaux de carbonate de nickel que nous avons obtenus étaient de trop faibles dimensions pour que nous puissions observer au microscope polarisant le moindre dichroïsme.

V. — ANALYSE CHIMIQUE

a) Dosage de l'anhydride carbonique

Le carbonate placé dans une nacelle en silice est grillé à 600° C dans un courant d'oxygène pur. Les gaz formés entraînés par l'oxygène passent sur de l'oxyde de cuivre en fils porté à 700° et préalablement

rendu très actif par des réductions et oxydations successives. L'anhydride carbonique est ensuite recueilli et pesé comme dans une analyse organique (fig. 2).

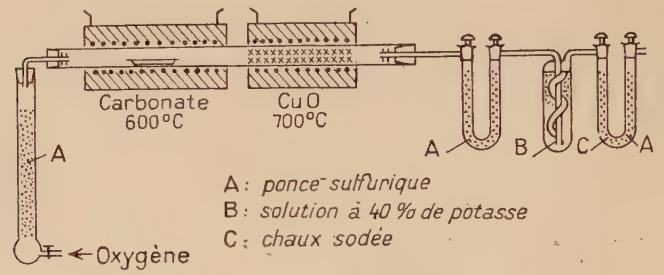


Fig. 2.

b) Dosage du nickel

Le résidu NiO de la calcination est pesé. On peut ensuite, pour plus de sûreté, dissoudre cet oxyde dans de l'acide sulfurique et doser le nickel par la méthode de Morre.

Les résultats de l'analyse sont indiqués ci-dessous :

Carbonate	Prise d'essai	CO_2		NiO		
		calculé	trouvé	calculé	pesé	dosé
Vert . . .	1,1012 g	0,4082	0,4067	0,6930	0,6943	0,6938
» . . .	1,0340	0,3833	0,3816	0,6507	0,6491	0,6488
Jaune . . .	1,2312	0,4564	0,4552	0,7748	0,7740	0,7727
» . . .	1,5002	0,5561	0,5548	0,9441	0,9427	0,9432

Dans certaines analyses, nous nous sommes contentés de doser le nickel et d'obtenir par différence l'anhydride carbonique. A cet effet, le carbonate est dissous dans du pyrosulfate de potassium fondu placé au fond d'un tube à essai en platine. Il faut opérer avec précaution, des mousses abondantes ayant tendance à se former. La solution de sulfate de nickel obtenue est alors dosée par la méthode de Moore.

Résultats

Carbonate	Prise d'essai	Poids calculé à partir des valeurs trouvées pour NiO
Vert	0,6626 g	0,6609 g
»	0,7542	0,7527
Jaune.	0,6700	0,6701
»	0,8327	0,8292

Les deux variétés ont donc pour formule CO_3Ni.

VI. — ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Nous avons utilisé la méthode de Debye et Scherrer.

Echantillon : La substance finement pulvérisée (tamis de 180 à 200 mailles par centimètre) est introduite dans un cylindre de collodion de 3/10 de millimètre de diamètre.

Rayonnement : Nous disposions d'un tube démontable et nous avons opéré avec les raies Kα du cuivre et du fer, simplement filtrées (par une feuille de nickel pour l'anticathode de cuivre, par une pastille de manganèse pour le rayonnement du fer) ; nous n'avons pas utilisé de monochromateur.

Chambre : Nous disposions d'une chambre n'ayant qu'un diamètre égal à $\frac{240}{\pi}$ mm., ce qui a limité la précision de nos mesures.

Dépouillement : Nous avons dépouillé nos diagrammes en utilisant les abaques de Hull et Davey (10) qui nous ont permis de déterminer les indices de Miller des plans réticulaires correspondant à chaque raie. Nous avons ensuite recalculé à partir des constantes de la maille ainsi obtenues les distances interréticulaires et nous les avons comparées à celles obtenues expérimentalement ; nous avons également rapproché nos résultats de ceux obtenus partiellement par Hanawalt, Rinn et Frevel (11) pour les carbonates de manganèse, de fer et de cobalt.

Calcul des paramètres de la maille rhomboédrique : Désignons par a et α les paramètres de la maille vraie de Wyckoff, rhomboèdre allongé renfermant deux molécules de carbonate, et par a' et α' les

constantes de la pseudo-cellule, rhomboèdre de clivage renfermant quatre molécules (fig. 3).

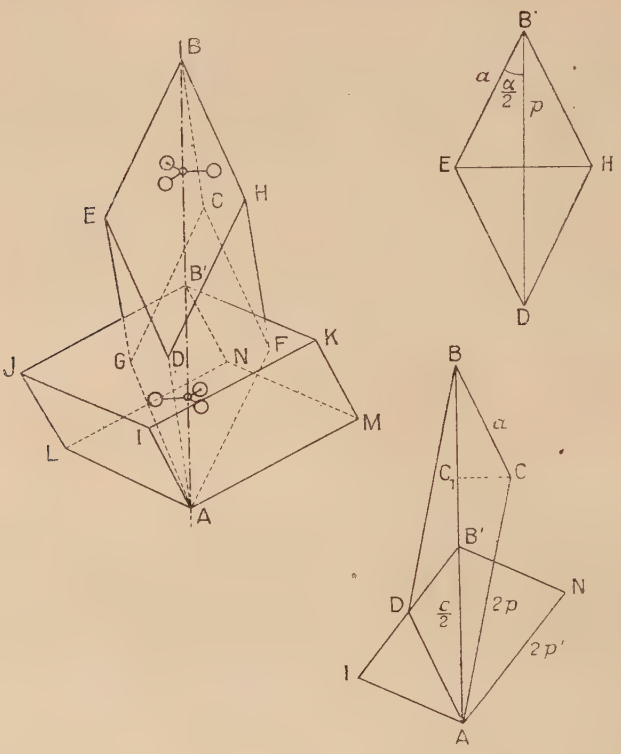


Fig. 3.

a' et α' se déduisent de a et de α par le calcul suivant :

$2p$ étant la longueur de la grande diagonale BD d'une face BEDH du rhomboèdre de Wyckoff,

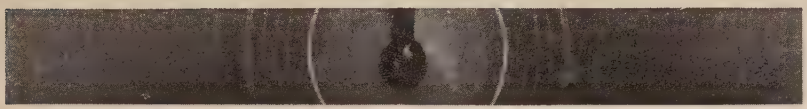
$$p = a \cos \frac{\alpha}{2}.$$

Un plan de symétrie passant par l'axe ternaire coupe le rhomboèdre suivant un parallélogramme ACBD dans lequel :

$$\overline{CC_1}^2 = a^2 - \frac{c^2}{9} = 4p^2 - \frac{4c^2}{9}$$

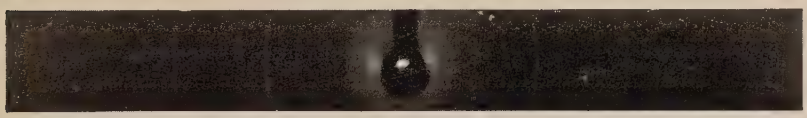
d'où :

$$a^2 = 4p^2 - \frac{c^2}{3}$$

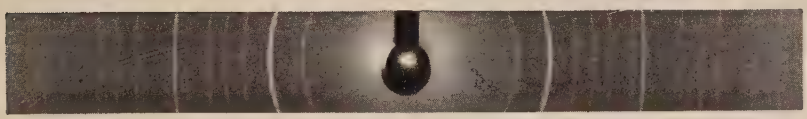


CO_3Ca (Cu Kα - $\frac{240}{\pi}$ mm)

CO_3Mn (Fe Kα - $\frac{240}{\pi}$ mm)

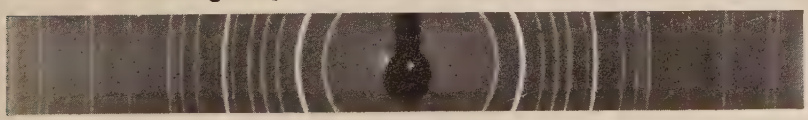


CO_3Fe (Fe Kα - $\frac{240}{\pi}$ mm)



CO_3Co (Fe Kα - $\frac{240}{\pi}$ mm)

CO_3Ni jaune (Cu Kα - $\frac{240}{\pi}$ mm)



CO_3Ni vert (Cu Kα - $\frac{240}{\pi}$ mm)

et :

$$c^2 = 3a^2\left(4\cos^2\frac{\alpha}{2} - 1\right).$$

Le même calcul donne pour la pseudo-cellule de clivage :

$$c'^2 = 3a'^2\left(4\cos^2\frac{\alpha'}{2} - 1\right)$$

comme $c = 2c'$,

$$\frac{a'^2}{a^2} = \frac{4\cos^2\frac{\alpha}{2} - 1}{4\left(4\cos^2\frac{\alpha'}{2} - 1\right)}. \qquad (1)$$

D étant le milieu de la diagonale B'I $= 2p'$ de la face B'KIJ de la pseudo-cellule, le triangle DAB donne :

$$4p^2 = a^2 + c^2 - 2ac\cos\widehat{DAB}$$

et le triangle DAB' :

$$p'^2 = a^2 + \frac{c^2}{4} - ac\cos\widehat{DAB}$$

d'où :

$$\cos\widehat{DAB} = \frac{a^2 + c^2 - 4p^2}{2ac} = \frac{a^2 + \frac{c^2}{4} - p'^2}{ac}.$$

Si nous remplaçons dans cette expression p, p' et c par leurs valeurs en fonction des paramètres :

$$p = a\cos\frac{\alpha}{2} \qquad p' = a'\cos\frac{\alpha'}{2} \qquad c^2 = 3a^2\left(4\cos^2\frac{\alpha}{2} - 1\right)$$

nous obtenons :

$$\frac{a'^2}{a^2} = \frac{5 - 4\cos^2\frac{\alpha}{2}}{4\cos^2\frac{\alpha}{2}}. \qquad (2)$$

Nous tirons de (1) et de (2) :

$$\cos\frac{\alpha'}{2} = \sqrt{\frac{5 - 4\cos^2\frac{\alpha}{2}}{21 - 20\cos^2\frac{\alpha}{2}}}$$

et :

$$a' = \frac{a}{2}\sqrt{21 - 20\cos^2\frac{\alpha}{2}}.$$

Les résultats de l'analyse aux rayons X sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

CO_3Ca			CO_3Mn			CO_3Fe		
$a = 6,36$ Å $a' = 6,41$ Å $\alpha = 46°7'$ $\alpha' = 101°55'$			$a = 5,94$ Å $a' = 6,09$ Å $\alpha = 47°20'$ $\alpha' = 102°50'$			$a = 5,82$ Å $a' = 6,02$ Å $\alpha = 47°45'$ $\alpha' = 102°05'$		
Indices de Miller	Distances interréticulaires calculées	Distances interréticulaires expérimentales	Indices de Miller	Distances interréticulaires calculées	Distances interréticulaires expérimentales	Indices de Miller	Distances interréticulaires calculées	Distances interréticulaires expérimentales
102	3,86	f 3,86	102	3,66	m 3,68	102	3,60	m 3,58
104	3,04	F 3,05	104	2,85	F 2,86	104	2,80	F 2,79
110	2,49	m 2,49	110	2,38	m 2,39	110	2,35	m 2,35
113	2,28	m 2,28	113	2,17	m 2,18	113	2,14	m 2,12
101 (2)	2,09	m 2,09	101 (2)	2,007	m 2,008	101 (2)	1,973	m 1,962
102 (2)	1,924	m 1,921	102 (2)	1,830	m 1,831	102 (2)	1,800	f 1,792
116	1,871	m 1,874	116	1,767	F 1,769	116	1,733	F 1,728
121	1,624	m 1,623	121	1,553	f 1,554			
122	1,602	f 1,605	122	1,531	m 1,534			
207						207	1,500	m 1,505
124	1,523	m 1,524	124	1,452	m 1,456	124	1,430	m 1,424
208			208	1,426	ff 1,425			
125	1,471	m 1,477	125	1,399	ff 1,402			
100 (3)	1,439	ff 1,441	100 (3)	1,377	m 1,378	100 (3)	1,358	m 1,350
001 (12)	1,417	m 1,420	001 (12)	1,314	f 1,307	001 (12)	1,286	ff 1,279
127	1,354	f 1,359						
2.0.10	1,335	ff 1,343	2.0.10	1,253	f 1,248	2 0.10	1,230	ff 1,223
102 (3)			102 (3)	1,220	m 1,222	102 (3)	1,203	f 1,197
128	1,294	ff 1,300						
110 (2)	1,245	f 1,244	110 (2)	1,192	ff 1,193	110 (2)	1,177	ff 1,169

La valeur calculée pour l'angle α' de la variété jaune du carbonate de nickel est très voisine de la valeur qui avait été directement déterminée par M. Berthois, Professeur de cristallographie à l'Ecole Nationale d'Agriculture de Rennes, sur des cristaux préparés antérieurement par M. Bizette parmi lesquels on rencontrait le plus souvent la forme « p », et parfois la combinaison « $pe^{4/3}$ ».

Il existe une concordance remarquable dans la disposition et l'intensité des raies données par les différents carbonates qui appartiennent tous au type G_{01} de la calcite. Le diagramme ci-dessous a été construit en portant en abscisse la valeur en angströms de l'arête a et

CO_3Co			CO_3Ni Jaune			CO_3Ni Vert		
$a = 5,69$ Å $a' = 5,91$ Å $\alpha = 48°13'$ $\alpha' = 103°22'$			$a = 5,60$ Å $a' = 5,85$ Å $\alpha = 48°31'$ $\alpha' = 103°34'$			$a = 5,57$ Å $a' = 5,84$ Å $\alpha = 48°43'$ $\alpha' = 103°41'$		
Indices de Miller	Distances interréticulaires calculées	Distances interréticulaires expérimentales	Indices de Miller	Distances interréticulaires calculées	Distances interréticulaires expérimentales	Indices de Miller	Distances interréticulaires calculées	Distances interréticulaires expérimentales
102	3,55	m 3,57	102	3,51	m 3,54	102	3,51	m 3,54
104	2,74	FF 2,76	104	2,71	FF 2,75	104	2,71	F 2,75
110	2,33	m 2,33	110	2,30	m 2,32	110	2,30	m 2,31
113	2,11	m 2,11	113	2,08	m 2,09	113	2,08	m 2,08
101 (2)	1,945	m 1,947	101 (2)	1,97	m 1,935	101 (2)	1,921	m 1,920
102 (2)	1,775	f 1,774	102 (2)	1,755	f 1,756	102 (2)	1,750	m 1,747
116	1,705	F 1,699	116	1,684	F 1,684	116	1,676	F 1,677
121						121	1,496	f 1,494
122	1,491	m 1,490	122	1,477	m 1,479	122	1,474	m 1,473
207								
124	1,410	m 1,410	124	1,396	m 1,395	124	1,392	m 1,392
208	1,375	f 1,370	208	1,356	ff 1,354	208	1,350	f 1,351
125								
100 (3)	1,342	m 1,342	100 (3)	1,329	m 1,329	100 (3)	1,327	m 1,327
001 (12)	1,254	m 1,247	001 (12)	1,233	m 1,233	001 (12)	1,225	m 1,225
127								
2.0.10	1,217	f 1,200	2.0.10	1,188	ff 1,186	2.0.10	1,183	f 1,185
102 (3)	1,183	m 1,181	102 (3)	1,170	m 1,167			
128						128	1,164	m 1,164
110 (2)	1,162	f 1,163	110 (2)	1,151	ff 1,154	110 (2)	1,149	f 1,149

ff : raie très faiblement intense
f : » faiblement »
m : » moyennement »
F : » fortement »
FF : » très fortement »

en ordonnée la valeur en degrés de l'angle α. Les points relatifs aux carbonates de manganèse, fer, cobalt et nickel jaune se placent sur une droite (fig. 4).

Le tableau suivant donne les densités théoriques calculées à partir du volume des mailles.

Note. — Le carbonate de calcium que nous avons utilisé était un carbonate pur commercial (produit R. P. des Etablissements Prolabo).

Les carbonates de fer et cobalt ont été obtenus par la méthode de de Senarmont.

Le carbonate de manganèse a été préparé suivant une méthode dérivée de celle indiquée par Bourgeois (12), et qui donne de meil-

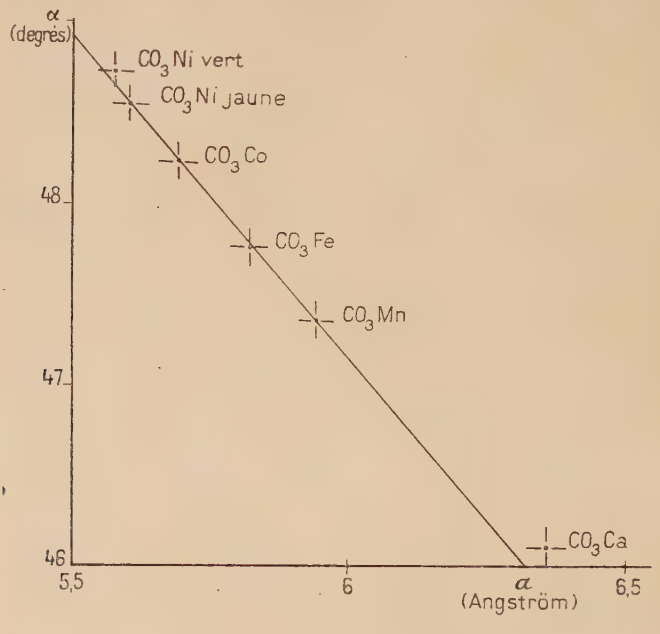


Fig. 4.

Nature du carbonate	Poids moléculaire	Volume de la maille	Densité calculée	Rayon des ions bivalents
CO_3Ca . . .	100,09	121,94 A³	2,725	Ca++ 1,06
CO_3Mn . . .	114,94	103,68 »	3,681	Mn++ 0,91
CO_3Fe . . .	115,86	98,898 »	3,891	Fe++ 0,83
CO_3Co . . .	118,95	93,886 »	4,207	Co++ 0,82
CO_3Ni jaune. .	118,70	90,396 »	4,360	Ni++ 0,78
CO_3Ni vert . .	118,70	89,685 »	4,395	

leurs résultats, par double décomposition d'une solution de bicarbonate d'ammonium (0,4 mole dans 100 cm³ d'eau) (additionnée d'un peu de chlorure d'ammonium) et d'une solution de chlorure de manganèse (0,2 mole dans 100 cm³ d'eau) à 220° C sous une pression de 120 kg/cm² d'anhydride carbonique. La poudre obtenue, légèrement rosée, est formée de petits rhomboèdres facilement reconnaissables

au microscope, transparents et biréfringents. La méthode de de Senarmont ne fournit qu'une poudre d'un blanc à peine rosé, excessivement fine, dans laquelle on ne distingue des grains cristallins qu'avec un très fort grossissement.

VII. — CONCLUSION

Nous avons indiqué une préparation vraiment pratique du carbonate anhydre de nickel permettant d'obtenir une quantité suffisante de substance sur laquelle il est possible d'effectuer des mesures physiques.

Nous avons pu isoler deux variétés de ce carbonate de nickel, une variété jaune et une variété verte, de propriétés très voisines.

L'étude cristallographique nous a permis de montrer que le carbonate de nickel appartient au type de la calcite avec les valeurs suivantes de l'arête a et de l'angle α du rhomboèdre de Wyckoff :

Variété jaune :	$a = 5{,}60$ Å	$\alpha = 48°31'$
Variété verte :	$a = 5{,}57$ Å	$\alpha = 48°43'$

L'étude comparative de la résistance aux acides des carbonates de la série du fer met en évidence l'apparition de liaisons covalentes à partir du cobalt ; cette covalence très accusée dans le cas du carbonate de nickel le rend à peu près inattaquable par les acides chlorhydrique et nitrique concentrés et bouillants.

Ce caractère covalent très marqué des liaisons permet également d'expliquer le comportement magnétique du carbonate de nickel. MM. Bizette et Tsai (13) ont montré qu'aux températures de l'hydrogène liquide le carbonate ferreux est antiferromagnétique, tandis que le carbonate de cobalt semble présenter les caractères d'une substance ferromagnétique. D'après les idées émises par M. Bizette, l'antiferromagnétisme serait dû à des interactions négatives entre les ions magnétogènes $(Fe)^{++}$, du type indirect de Kramers, se produisant par l'intermédiaire des anions $(CO_3)^{--}$. Dans le cas du carbonate de cobalt, l'élément Co, moins électropositif que Fe ne serait pas complètement à l'état ionique, mais échangerait des liaisons de covalence avec les groupes CO_3 voisins, l'existence de ces liaisons empêchant la formation de chaînes :

$$— CO_3 — Co — CO_3 — Co — CO_3 —$$

suivant l'axe ternaire. Une interaction positive entre les atomes de cobalt situés dans un même plan perpendiculaire à l'axe pourrait

alors se produire d'où l'apparition de propriétés présentant les caractères du ferromagnétisme. Le nickel étant lui-même moins électropositif que le cobalt, on doit s'attendre à ce que le carbonate de nickel présente, en plus accusé, les mêmes caractères que le carbonate de cobalt, ce que l'expérience a vérifié. Des mesures inédites, effectuées aux laboratoires du Centre National de la Recherche Scientifique à Bellevue par M. Tsai sur un échantillon de carbonate de nickel jaune que nous avions préparé, ont montré qu'entre 294° K et 77° K la susceptibilité magnétique molaire :

$$X_M = \frac{X_{II} + 2X_{\perp}}{3}$$

suit la loi de Curie-Weiss :

$$X_M = \frac{C_M}{T + 22} \text{ avec } C_M = 1{,}388$$

et un nombre de magnétons de Bohr :

$$p_B = 2{,}828\sqrt{C_M} = 3{,}33$$

et que le carbonate de nickel devient ferromagnétique aux températures de l'hydrogène liquide.

Nous trouvons ici une confirmation de la règle énoncée par M. Bizette : si dans une même famille de composés (oxydes, fluorures, chlorures, carbonates, sulfates) des éléments de la série de transition du fer : manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, l'antiferromagnétisme disparaît à partir d'un élément, tel que le cobalt par exemple, il ne réapparaît plus pour les éléments suivants (nickel, cuivre).

Les carbonates neutres bivalents forment donc une série homogène tant par leurs modes de préparations que par leurs propriétés cristallographiques, physiques et chimiques qui varient de façon continue.

Rappelons que l'on trouve dans la nature les carbonates neutres anhydres et cristallisés de manganèse (la diallogite ou rhodocrosite), de fer (la sidérose), de cobalt (la sphéro-cobaltite), mais que l'on n'a pas encore trouvé ceux de nickel et de cuivre.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude des carbonates en essayant de préparer le carbonate neutre de cuivre, dont l'existence reste problématique.

BIBLIOGRAPHIE

1. De Senarmont. — *Ann. Chim. Phys.*, 1850 [3], **30**, 129 ; 1851, **32**, 129.
2. Ferrari et Colla. — *Rend. Accad. Lincei*, 1929, **10**, 524 à 529.
3. Krustinsons. — *Z. Anorg. Chem.*, 1933, **212**, 45.
4. Muller et Luber. — *Z. anorg. Chem.*, 1930, **187**, 209.
5. Dana. — 1920, 306.
   Winchell. — *Elements of Optical Mineralogy*, **11**, 85.
6. Sainte-Claire Deville. — *Ann. Chim. Phys.*, 1852 [3], **35**, 439.
7. Rossetti-François. — *C. R.*, 1952, **234**, 840.
8. Nanty. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1912 [8], **27**, 5.
9. E. Bertrand. — *J. of Chem. Soc.*, 1883, **44**, 1063.
10. A. Hull et W. P. Davey. — *Phys. Rev.*, 1921, **17**, 549.
11. Hanawalt, Rinn et Frevel. — *Ind. et Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1938, **10**, 457.
12. Bourgeois. — *C. R.*, 1886, **103**, 1088.
13. H. Bizette. — *Ann. Phys.*, 1946 [12], **1**, 233.

(*Faculté des Sciences de Nancy, Laboratoire du Professeur* Bizette).

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS DE L'ACIDE DITHIOCARBAMIQUE N-DISUBSTITUÉ

Par Germaine NACHMIAS

INTRODUCTION

Les acides dithiocarbamiques de formule générale $\begin{matrix} R^{I} \\ R^{II} \end{matrix}\!\!>\!N-CS-SH$ donnent facilement des thioesters par action des halogénures d'alcoyle comme l'a montré Delépine (1). Dans une récente monographie (2) nous avons indiqué la nature de ces dérivés et quelques-unes de leurs propriétés.

Le choix des radicaux estérifiant l'acide dithiocarbamique N-disubstitué offrait jusqu'ici peu de variété. Il s'agit, en effet, dans presque tous les cas de radicaux hydrocarbonés. Nous nous sommes proposé de préparer et d'étudier de nouveaux esters de l'acide dithiocarbamique N-disubstitué, porteurs de groupements fonctionnels. Ces nouvelles substances, représentées par les formules générales (I), (II), (III), (IV), ont été étudiées en vue de déterminer d'une part, l'influence du groupement dithiocarbamique sur les propriétés fonctionnelles de ces différents groupements et d'autre part, l'influence de ces divers groupements sur l'aptitude propre au groupement dithiocarbamique à se combiner au chlorure mercurique en milieu alcoolique :

$\begin{matrix} R^{I} \\ R^{II} \end{matrix}\!\!>\!N-CS-S-CH_2-CH_2OH$ (I)

$\begin{matrix} R^{I} \\ R^{II} \end{matrix}\!\!>\!N-CS-S-CH_2-CO-R$ (II)

$\begin{matrix} R^{I} \\ R^{II} \end{matrix}\!\!>\!N-CS-S-CH_2-CN$ (III)

$\begin{matrix} R^{I} \\ R^{II} \end{matrix}\!\!>\!N-CS-S-CH_2-COOH$ (IV)

$\begin{matrix} R^{I} \\ R^{II} \end{matrix}\!\!>\!N-CS-S-CH(CH_3)-COOH$ (IV')

$\begin{matrix} R^{I} \\ R^{II} \end{matrix}\!\!>\!N-CS-S-C(CH_3)_2-COOH$ (IV'')

(1) *Ann. Chim. et Phys.*, 1903 [7], **29**, 94.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1950 [5], **17**, D. 51.

Partie théorique.

Nous nous sommes proposé de préparer et d'étudier les composés représentés par les formules générales (I), (II), (III) et (IV).

Nous examinerons successivement :

I. — Les esters de l'acide dithiocarbamique N-disubstitué à fonction hydroxyle *(esters N-dialcoyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique)* (I).

II. — Les esters de l'acide dithiocarbamique N-disubstitué à fonction carbonyle *(esters N-dialcoyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique)* (II).

III. — Les esters de l'acide dithiocarbamique N-disubstitué à fonction nitrile *(esters N-dialcoyl-S-cyanométhyl de l'acide dithiocarbamique)* (III).

IV. — Les esters de l'acide dithiocarbamique N-disubstitué à fonction carboxyle *(esters N-dialcoyl-S-éthyloïques de l'acide dithiocarbamique)* (IV).

V. — Quelques propriétés générales de ces nouveaux esters, plus singulièrement leurs combinaisons avec le chlorure mercurique.

Tous ces esters ont des caractères communs :

a) le radical estérifiant possède deux ou trois atomes de carbone ;

b) les substituants de l'atome d'azote sont dans tous les cas les radicaux diméthyl, pipéridyl et morpholyl.

I. — Préparation et étude des esters N-dialcoyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique.

$$R^{I}R^{II}N - CS - S - CH_2 - CH_2OH.$$

Un seul de ces composés, l'ester N-diméthyl-S-éthylol dithiocarbamique a été préparé par Davies ([3]) dans le cadre d'une étude sur l'action fongicide de composés organiques soufrés et décrit comme étant indistillable, ses propriétés chimiques, ses constantes physiques et ses analyses à l'état pur n'ont pas été indiquées.

Préparation. — Les esters N-dialcoyl-S-éthylol dithiocarbamiques se préparent en traitant en milieu aqueux le sel de sodium d'un acide dithiocarbamique N-disubstitué par la monochlorhydrine du glycol. On a :

$$R^{I}R^{II}N - CS - S - Na + ClCH_2 - CH_2OH \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CH_2OH.$$

L'ester, insoluble dans le milieu, précipite, les rendements sont excellents.

([3]) *Biochem. Journal*, 1946, **40**, 331.

Propriétés. — Les esters N-dialcoyl-S-éthylol dithiocarbamiques sont des huiles lourdes très difficilement distillables sous pression réduite ou des composés cristallisés à point de fusion bas, peu solubles dans l'eau et l'éther de pétrole, solubles dans la majorité des solvants organiques usuels.

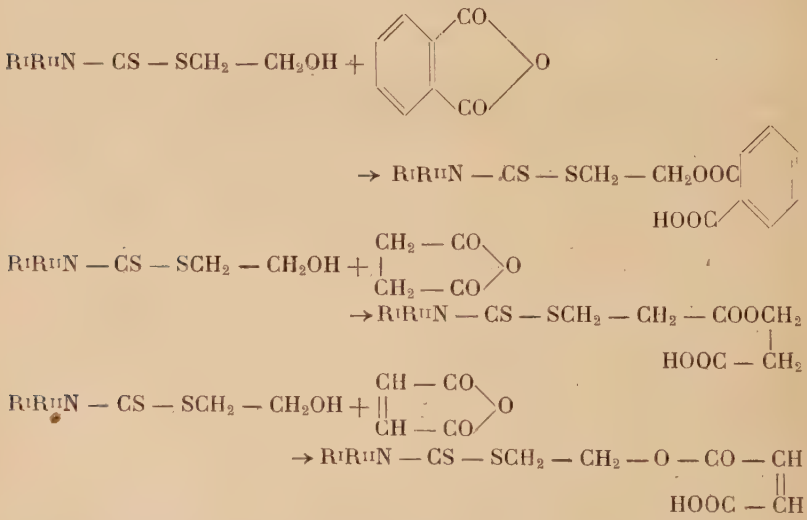
L'action de l'isocyanate de phényle conduit aux phényluréthannes :

$$R^IR^{II}N-CS-SCH_2-CH_2OH + C_6H_5N=C=O \rightarrow R^IR^{II}N-CS-SCH_2-CH_2-COONH-C_6H_5.$$

Les chlorures d'acide en milieu pyridiné conduisent aux esters :

$$R^IR^{II}N-CS-SCH_2-CH_2OH+ClCOR \rightarrow R^IR^{II}N-CS-SCH_2-CH_2-COOR.$$

Les anhydrides d'acide donnent les mêmes résultats ; si l'on choisit un anhydride de diacide on obtient un ester acide. Tel est le cas avec l'anhydride phtalique, de même avec les anhydrides succinique ou maléique. Toutefois, dans ce dernier cas, seul le maléate acide de l'ester N-morpholyl-S-éthylol dithiocarbamique a pu être obtenu. L'action de l'anhydride maléique sur l'ester N-diméthyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique et N-pipéridyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique provoque une résinification totale de ces derniers :



Si le groupement hydroxyle des composés de la forme (I) se prête aisément à la formation d'esters organiques nous n'avons pas pu obtenir les esters chlorhydriques : $R^IR^{II}N-CS-SCH_2-CH_2Cl$, par action des agents d'halogénation usuels : chlorure de thionyle, acide chlorhydrique gazeux, sec, trichlorure et pentachlorure de phosphore. On observe une décomposition de la molécule accompagnée de résinification.

II. — Préparation et étude des esters N-dialcoyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique.

(II) $R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CO - R.$

Comme nous l'avons indiqué (4), les dérivés aldéhydiques de la forme (II) où R = H n'ont pu être préparés ni par action de la monochloracétaldéhyde hydratée, sur le sel de sodium de l'acide dithiocarbamique N-disubstitué, ni par action des α-monochloracétals sur ces mêmes composés. Dans le premier cas, en opérant en milieu aqueux il y a combinaison et l'on obtient un produit amorphe de condensation dans lequel la présence du groupement carbonyle n'a pu être mise en évidence à l'aide de ses réactifs habituels. Dans le second cas, l'halogène étant peu mobile nous n'avons pas pu obtenir de combinaison à des températures inférieures à celle de pyrolyse du sel de sodium de l'acide dithiocarbamiques N-disubstitué.

Par contre les dérivés cétoniques de la forme (II) où $R = CH_3$ s'obtiennent aisément :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SNa + ClCH_2 - CO - CH_3 \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CO - CH_3.$$

Préparation. — Les esters N-dialcoyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique s'obtiennent en faisant agir en milieu aqueux la monochloracétone sur le sel de sodium de l'acide dithiocarbamique N-disubstitué.

Propriétés. — Les esters N-dialcoyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique sont des composés solides, bien cristallisés, à point de fusion inférieur à 100°, résistants à l'hydrolyse acide.

On peut obtenir aisément les dérivés correspondants du groupement cétonique. Ainsi par simple agitation à froid des cétones avec une solution de bisulfite de sodium on obtient le dérivé bisulfitique correspondant :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CO - CH_3 + SO_3HNa \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - C(OH)(SO_3Na)(CH_3).$$

L'action de l'hydrazine et de la dinitro-2-4 phénylhydrazine conduit aux hydrazones correspondantes :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CO - CH_3 + NH_2 - NH_2 \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - C(=N - NH_2)(CH_3)$$

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CO - CH_3 + NH_2 - NH - C_6H_3(NO_2)_2 \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - C(CH_3) = N - NH - C_6H_3(NO_2)_2.$$

(4) *Comptes rendus*, 1951, 232, 1118.

De même, on obtient aisément les semicarbazones et les thiosemicarbazones :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CO - CH_3 + NH_2 - NH - CO - NH_2 \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - C(=N - NH - CO - NH_2)(CH_3)$$

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CO - CH_3 + NH_2 - NH - CS - NH_2 \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - C(=N - NHCSNH_2)(CH_3)$$

L'action de l'hydroxylamine sur les esters N-dialcoyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique conduit aux oximes :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CO - CH_3 + NH_2 - OH \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - C(=N - OH)(CH_3).$$

Les oximes préparées réagissent avec l'anhydride acétique pour conduire aux oximes acétylées :

$$R^{I}R^{II}N - CS - S - CH_2 - C(CH_3) = N - OH + (CH_3 - CO)_2O \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - CH_2 - C(CH_3) = N - CO - CH_3 \quad (O)$$

L'hydrolyse acide, par l'acide sulfurique à 20 o/o, régénère la cétone de ses combinaisons.

Il ne nous a pas été possible de provoquer la transposition de Beckmann des oximes préparées en opérant dans l'éther ou le benzène en présence de pentachlorure de phosphore ni par action de l'acide chlorhydrique sec sur l'oxime en milieu acétique. En essayant de réduire les oximes ou leurs dérivés acétylés au moyen de l'amalgame de sodium en milieu alcoolique constamment neutralisé par l'acide acétique à 0° ou par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique, la désulfuration de la molécule n'a pas pu être évitée.

Les esters N-dialcoyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique, traités par le cyanure de potassium en présence de carbonate de sodium (suivant la méthode de Bucherer) ne conduisent pas aux hydantoïnes correspondantes et l'on retrouve la cétone inaltérée. Ce dernier fait pourrait être rapproché de celui signalé par P. Chabrier et B. Tchoubar [5] à propos des cétones α dérivées du thiophène.

---

[5] *Bull. Soc. Chim.*, 1946 [5], **13**, 332.

Dans les deux cas le soufre occupe la même position par rapport au groupement fonctionnel :

$$R^IR^{II}N - CS - SCH_2 - CO - CH_3 \quad ; \quad \begin{matrix} CH & \!\!\!\

nous n'avons jamais obtenu que des produits résineux colorés. Il semble y avoir incompatibilité d'existence en position β des groupements fonctionnels dithiocarbamique et amidine.

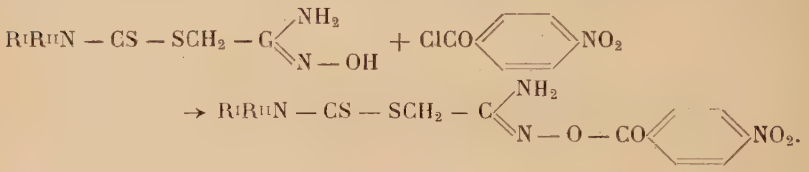
Par contre, l'hydroxylamine réagit aisément sur les esters N-dialcoyl-S-cyanométhyl de l'acide dithiocarbamique en milieu alcoolique en présence de pyridine pour conduire aux amidoximes. On a :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CN + NH_2 - OH \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - C(=N - OH)(NH_2).$$

Ces substances nouvelles réagissent avec l'isocyanate de phényle pour conduire à une urée disubstituée suivant une réaction générale des amidoximes décrite par Tiemann ([6]) :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - C(=N - OH)(NH_2) + O = C = N - C_6H_5 \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - C(=N - OH)(NH - CO - NHC_6H_5)$$

Soumis à l'action ménagée des chlorures d'acide en milieu pyridiné le composé s'acyle. Il est vraisemblable que le groupement hydroxyle de l'amidoxime s'estérifie, comme le décrit Werner ([7]) :



L'action de l'anhydride acétique sur l'amidoxime ne conduit pas à des produits de cyclisation analogues à ceux décrits par Tiemann ([6]) mais cause une destruction de la molécule.

IV. — Préparation et étude des esters N-dialcoyl-S-éthyloïques de l'acide dithiocarbamique.

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - COOH.$$

Quelques-uns de ces composés ont été décrits récemment par Jensen ([8]) qui les obtint par action de l'acide monochloracétique sur le sel de sodium de l'acide dithiocarbamique N-disubstitué :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SNa + ClCH_2 - COOH \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - COOH.$$

([6]) *Ber. dtsch. chem. Gesells.*, 1884, **17**, 1685.
([7]) *Ber. dtsch. chem. Gesells.*, 1892, **25**, 46.
([8]) *Journal prakt. Chem.*, 1941, **159**, 189.

Nous nous sommes proposé d'une part d'obtenir par estérification directe du radical éthyloïque les esters correspondants :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OR,$$

(V)

d'autre part de déterminer en regard de quelques réactions classiques des esters, quel groupement, thioester ou ester, était affecté en premier lieu. Afin d'étudier plus complètement cette série nous avons de plus, dans le même esprit, préparé les composés de formule générale (IV) où le carbone α du groupement éthyloïque est substitué par un (IV′) ou deux (IV″) radicaux « méthyle » [9] :

$R^{I}R^{II}N - CS - CH(CH_3) - COOH$ (IV′) $R^{I}R^{II}N - CS - S - C(CH_3)_2 - COOH$ (IV″)

1) Estérification. — *Préparation.* — Les esters N-dialcoyl-S-éthyoïques de l'acide dithiocarbamique chauffés à l'ébullition avec une solution alcoolique renfermant 5 o/o d'acide sulfurique conduisent à l'ester correspondant (V) avec des rendements de l'ordre de 75 o/o de la théorie. Cette méthode convient bien pour la préparation des esters méthyliques et éthyliques. Dans le cas des alcools supérieurs, butylique *n* par exemple, il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'acide sulfurique au milieu réactionnel, il suffit d'éliminer l'eau par distillation au fur et à mesure de sa formation. On a :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - COOH + ROH \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - COOR.$$

Propriétés. — Ce sont des substances qui se présentent sous forme cristallisée ou sous forme d'huiles lourdes à odeur désagréable, distillables sous pression réduite, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole et solubles dans la plupart des solvants organiques usuels.

2) Action de l'ammoniac et des amines. — *Préparation.* — Si l'on porte vers 60° quelques minutes une suspension d'esters dans une solution aqueuse concentrée d'ammoniac ou d'amines primaires l'ester passe en solution et l'amide formée cristallise par refroidissement. Dans les mêmes conditions, les amines secondaires ne réagissent pas.

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - COOCH_3 + NH_2 - R \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CONHR.$$

Propriétés. — Les amides obtenues sont des composés cristallisés blancs solubles dans l'eau chaude, la majorité des solvants organiques usuels et insolubles dans l'eau froide et l'éther de pétrole.

---

[9] *Comptes rendus*, 1950, 230, 758.

Traitées par le brome suivant la méthode de Hoffman pour obtenir les amines correspondantes on observe une décomposition de la molécule accompagnée de désulfuration.

La substitution du carbone α du radical éthyloïque par des groupements « méthyl » n'affecte pas sensiblement le sens des réactions décrites.

3) Action de l'hydrazine et de la phénylhydrazine. — *Préparation.* — Nous avons pu, par action à froid de l'hydrazine en milieu alcoolique sur les esters N-dialcoyl-S-éthyloïques de l'acide dithiocarbamique, obtenir les hydrazides correspondantes :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - COOCH_3 + NH_2 - NH_2 \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CO - NH - NH_2.$$

La réaction se fait sans destruction importante de la molécule et il est nécessaire de chauffer plusieurs heures à reflux le mélange réactionnel pour obtenir avec un faible rendement les dialcoyl-4-4-thiosemicarbazides que Jensen ([8]) avait préparées par action prolongée à chaud de l'hydrazine sur les sels de sodium des esters N-diacoyl-S-éthyloïques de l'acide dithiocarbamique :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - COONa + NH_2 - NH_2 \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - NH - NH_2.$$

La phénylhydrazine réagit à chaud avec les esters N-dialcoyl-S-éthyloïques de l'acide dithiocarbamique pour conduire aux phénylhydrazides d'acide correspondantes. On a :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - COOH + NH_2 - NH - C_6H_5 \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CONH - NHC_6H_5.$$

Propriétés. — Les hydrazides et les phénylhydrazides d'acides préparées sont des composés cristallisés. Nous avons cherché à partir des hydrazides d'acide obtenues, de préparer l'azide par action de l'acide nitreux en milieu acétique à 0° en vue d'aboutir à l'ester isocyanique, riche en possibilités réactionnelles. Cependant l'action de l'acide nitreux, au lieu de conduire à l'azide suivant la réaction :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CO - NH - NH_2 + NO_2H \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CON\langle {}^{N}_{\|}{}_{N}$$

conduit à un produit correspondant à une oxydation de la molécule selon l'équation :

$$2R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CO - NH - NH_2 + 1/2O_2 \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CO - NH - NH - COCH_2S - SC - NR^{I}R^{II}.$$

On peut préparer aussi l'hydrazide d'acide disubstitué en utilisant, comme agent oxydant, l'iode en solution alcoolique.

Les hydrazides d'acide se combinent aisément aux cétones pour donner les hydrazones :

$$R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CO - NH - NH_2 + R - CO - R' \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - SCH_2 - CO - NH - N = C(R)(R').$$

V. — Action du chlorure mercurique sur quelques nouveaux types d'esters de l'acide dithiocarbamique N-disubstitué.

Après avoir examiné l'influence du groupement dithiocarbamique N — CS — S — sur les propriétés typiques de groupements fonctionnels (alcool, cétone, acide, nitrile) situés en position β par rapport à ce groupement, notre but était d'envisager par réciprocité l'influence de ces différents groupements fonctionnels sur quelques propriétés caractéristiques du groupement N — CS — S. Nous avons arbitrairement choisi d'examiner l'action du chlorure mercurique sur quelques-uns des composés nouveaux étudiés. Fourneau ([10]) en traitant par le chlorure mercurique des sels d'amines de l'acide dithiocarbamique N-disubstitué du type :

$$H_5C_2OOC - CH_2 - \overset{CH_3}{\underset{|}{N}} - CS.SH, \qquad \overset{CH_3}{\underset{|}{NH}} - CH_2 - COOC_2H_5$$

obtient des sels mercuriques dont les solutions sont peu stables et desquelles reprécipitent, par addition d'alcool, des sels plus ou moins colorés dont la teneur en mercure augmente avec la concentration.

Préparation. — Si l'on traite à froid les solutions alcooliques des esters N-dialcoylés de l'acide dithiocarbamique par une solution alcoolique à 15 o/o de chlorure mercurique, on observe dans tous les cas la formation d'un précipité blanc. L'analyse quantitative de ces composés montre qu'ils renferment du soufre, de l'azote, du mercure et du chlore.

Propriétés. — Ces substances sont insolubles dans l'eau et la plupart des solvants organiques usuels ; leurs suspensions aqueuses ou alcooliques sont instables. Sous l'action de la chaleur, elles se colorent d'abord en vert brun puis en noir après 1 heure d'ébullition. Afin de déterminer dans chaque cas la proportion relative de chlorure mercurique et d'ester combiné nous avons opéré de la façon suivante :

On dissout 0,100 g. d'ester dithiocarbamique dans 20 cm³ d'alcool et on ajoute 5 cm³ d'une solution alcoolique N/2 de chlorure mercurique. Après 24 heures de contact on essore les précipités formés et

([10]) *Bull. Soc. Chim.*, 1911 [4]. IX, 1, 533.

on les lave avec de l'eau et de l'alcool que l'on ajoute aux filtrats. Ces filtrats sont neutralisés s'il y a lieu, et traités par 10 cm^3 d'une solution aqueuse à 5 o/o de cyanure de potassium, préalablement neutralisée. On titre l'acide chlorhydrique formé par de la soude N/1 jusqu'à virage au jaune de l'hélianthine :

1 cm^3 de NaOH N/1 correspond à 0,1357 g. de Cl_2Hg.

La quantité de chlorure mercurique n'ayant pas réagi est dosée par acidimétrie et soustraite de la quantité totale ajoutée. La différence correspond à la quantité de chlorure mercurique fixée par l'ester dithiocarbamique.

On trouve pour :	F	P. M.	cm^3 NaOH N/1	Cl_2Hg combiné	Cl_2Hg th. 1 mol./ 1 mol.
$(CH_3)_2N-CS-SCH_2-COOCH_3$ . . .	85°	197	4,60	0,059	0,137
$(CH_3)_2N-CS-SCH_2-CN$.	104°	160	4,50	0,068	0,163
$(CH_3)_2N-CS-SCH_2-OH$.	42°	165	4,30	0,095	0,163
$(CH_3)_2N-CS-SCH_2\ CO-CH_3$ . . .	76°	177	3,90	0,149	0,152
$(CH_3)_2N-CS-SCH_2-COOH$	—	179	3,90	0,149	0,151
$(CH_3)_2N-CS-SCH_2-C(=N-OH)(CH_3)$.	—	192	4	0,135	0,140
$(CH_3)_2N-CS-SCH_2-C(=N-OH)(NH_2)$.	—	193	3,60	0,189	0,139

L'examen de ce tableau tendrait à montrer que :

Les esters N-dialcoylés de l'acide dithiocarbamique contenant des groupements fonctionnels sur lesquels le chlorure mercurique demeure sans action, donnent avec ce dernier des composés d'addition à point de fusion bas et ne fixent approximativement qu'une molécule de chlorure mercurique pour deux molécules d'ester.

Les esters dithiocarbamiques contenant un groupement fonctionnel à hydrogène acide (carboxyle, oxime ou amidoxime) donnent avec le chlorure mercurique des composés à caractère de sel ne fondant pas sur le bloc Maquenne et fixant approximativement une molécule de chlorure mercurique par molécule d'ester.

En résumé : l'expérience a montré que la présence du groupement

dithiocarbamique N — CS — S — influait de diverses manières sur les propriétés typiques des groupements fonctionnels. Ainsi :

1) La fonction « alcool primaire » des esters N-dialcoyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique s'estérifie aisément par les dérivés des acides organiques mais non par les acides minéraux.

2) Si l'existence de la fonction « carbonyle » aldéhydique paraît incompatible avec la présence du groupement dithiocarbamique, ce dernier groupement agit peu sur les propriétés caractéristiques de la fonction cétonique (formation de dérivés bisulfitiques hydrazones, phénylhydrazones, oximes, semicarbazides, thiosemicarbazides).

Toutefois ces nouvelles molécules ne résistent pas aux agents chimiques mis en œuvre lorsque l'on cherche à réaliser la transposition de Beckmann des oximes, ou leur hydrogénation en milieu acide ou alcalin.

3) La fonction nitrile des esters N-dialcoyl-S-cyanométhyl de l'acide dithiocarbamique se prête à la formation d'imino-esters et d'amidoximes ; les amidines n'ont pas pu être obtenues et il semble y avoir incompatibilité d'existence en position β des groupements fonctionnels dithiocarbamique et amidine. Par hydrolyse acide la fonction nitrile est transformée en fonction carboxyle sans que la fonction thioester soit affectée.

4) La fonction « carboxyle » des esters N-dialcoyl-S-éthyloïques de l'acide dithiocarbamique se prête à une estérification directe par les alcools. Dans ces composés la fonction ester réagit avant la fonction thioester vis-à-vis des agents d'amidification (ammoniaque, amines, hydrazine). La substitution du carbone α du radical éthyloïque ne semble pas modifier ces conclusions.

5) Inversement, l'action des différents groupements fonctionnels sur les aptitudes réactionnelles des dérivés de l'acide dithiocarbamique à l'égard du chlorure mercurique nous a permis d'émettre l'hypothèse suivante : une molécule d'ester dithiocarbamique fixe une demi-molécule de chlorure mercurique et une molécule d'ester dithiocarbamique contenant un groupement fonctionnel à hydrogène acide fixe une molécule de chlorure mercurique.

Ce travail nous a permis de montrer les possibilités de coexistence et les incompatibilités de différents groupements fonctionnels situés en position β par rapport à un groupement dithiocarbamique N-dialcoylé et les modifications des propriétés typiques dues à ce voisinage.

Nous avons préparé près de 90 composés nouveaux appartenant à des séries nouvelles. Indépendamment de l'étude chimique, ces substances font l'objet d'un examen (*) en vue de déterminer leurs propriétés bactériostatiques et fongicides.

(*) Des recherches bactériologiques sont poursuivies par M. Maillard, pharmacien, en vue de la préparation d'une thèse de Doctorat en Pharmacie. Les résultats déjà obtenus permettent d'envisager d'intéressantes applications.

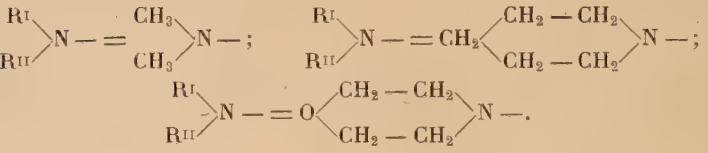
Partie expérimentale.

CHAPITRE PREMIER

I. — PRÉPARATION ET ÉTUDE DES ESTERS N-DIALCOYL-S-ÉTHYLOL DE L'ACIDE DITHIOCARBAMIQUE

(I) $R^IR^{II}N - CS - S - CH_2 - CH_2OH$

où :



A. — Préparation.

On prépare les esters N-dialcoyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique en traitant à 40° par la quantité théorique de monochlorhydrine du glycol, les solutions aqueuses à 40 o/o du sel de sodium cristallisé des acides N-diméthyl, N-pipéridyl et N-morpholyldithiocarbamiques. Les esters dithiocarbamiques se séparent de la couche aqueuse sous forme d'huiles lourdes, après 2-3 heures de contact.

N-diméthyldithiocarbamate de S-éthylol.

$C_5H_{11}ONS_2$ $(CH_3)_2N - CS - SCH_2 - CH_2OH$ P. M. = 165,26.

Préparation. — A une solution de 15 g. de N-diméthyldithiocarbamate de sodium cristallisé dans 50 cm³ d'eau, on ajoute 8 g. de monochlorhydrine du glycol fraîchement distillée. La réaction est fortement exothermique, la solution se trouble et une couche huileuse se dépose lentement. On chauffe pendant 2 heures à 40°, on décante ensuite la couche huileuse et on lave cette dernière plusieurs fois à l'eau distillée. On reprend par le benzène chaud, on chasse le solvant puis on distille sous pression réduite. Le rendement de l'estérification est de 12 g., soit 87 o/o du rendement théorique.

(*) Les points de fusion donnés ont été pris au bloc Maquenne.

Propriétés. — $Eb_{0,1}$: 162°. Huile lourde jaune clair, d'odeur très désagréable, soluble dans l'alcool, le benzène, l'acétone et l'éther, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_5H_{11}ONS_2$: Calc. o/o : C, 36,27 ; H, 6,72 ; N, 8,46. — Tr. : C, 36,08 ; H, 6,60 ; N, 8,33.

N-pipéridyldithiocarbamate de S-éthylol.

$C_8H_{15}ONS_2$ $CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle N-CS-SCH_2-CH_2OH$ P. M = 205,33.

Préparation. — S'obtient comme précédemment mais la réaction est moins exothermique. Le rendement de l'estérification est de 82 o/o. L'huile obtenue, laissée 24 heures à la glacière, cristallise et peut être purifiée en précipitant par l'éther de pétrole sa solution benzénique.

Propriétés. — F = 18°. Cristaux blancs (aiguilles) se liquéfiant à la température ordinaire en une huile jaune clair d'odeur désagréable, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole et soluble dans la plupart des solvants organiques usuels.

Anal. : $C_8H_{15}ONS_2$: Calc. o/o : C, 46,79 ; H, 7,36 ; N, 6,82. — Tr. : C, 46,48 ; H, 7,24 ; N, 6,95.

N-morpholyldithiocarbamate de S-éthylol.

$C_7H_{13}O_2NS_2$ $O\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle N-CS-SCH_2-CH_2OH$ P. M. = 207,30.

Préparation. — S'obtient comme précédemment, avec un rendement de 78 o/o de la théorie. Cristallise après 24 heures à la glacière. Se purifie par recristallisation dans le mélange : 1/3 benzène-éther de pétrole.

Propriétés. — F = 47°. Cristaux blancs (aiguilles) d'odeur désagréable, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole, solubles dans la plupart des solvants organiques usuels.

Anal. : $C_7H_{13}O_2NS_2$: Calc. o/o : C, 41,76 ; H, 6,50 ; N, 6,95. — Tr. : C, 41,62 ; H, 6,61 ; N, 6,89.

B. — Dérivés des esters N-dialcoyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique.

1) Phényluréthannes. — Les esters N-dialcoyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique traités par des quantités équimoléculaires d'isocyanate de phényl sans milieu intermédiaire, à 50°, conduisent aux phényluréthannes.

Ester N-diméthyl-S-éthylol phényluréthanne de l'acide dithiocarbamique.

$C_{12}H_{16}O_2N_2S_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH_2-CH_2-OOC-NH-C_6H_5$ P. M. = 284,26.

Préparation. — On chauffe pendant 5 minutes au bain-marie dans un tube à essai, 3 g. de N-diméthyldithiocarbamate de S-éthylol avec 2 cm³ d'isocyanate de phényle. On refroidit la solution (glace) et la cristallisation est provoquée en frottant les parois du tube avec un agitateur de verre. Le phényluréthanne formé est purifié par recristallisation dans le benzène. Le rendement est de 4,8 g., soit 96 o/o de la théorie.

Propriétés. — F = 103°. Cristaux blancs, inodores, solubles dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, l'acétone, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_{12}H_{16}O_2N_2S_2$: Calc. o/o : N, 9,85. — Tr. : N, 9,98.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	o/o N
$C_5H_{10}N-CS-S-CH_2CH_2COONH-C_6H_5$.	$C_{15}H_{20}O_2N_2S_2$	324,46	92°	89 o/o	calc. 8,63 trouvé 8,70
$C_4H_8ON-CS-S-CH_2CH_2COONH-C_6H_5$.	$C_{14}H_{18}O_3N_2S_2$	326,42	143°	91 o/o	calc. 8,51 trouvé 8,55

2) Esters. — L'estérification de la fonction hydroxyle peut être réalisée par les chlorures ou les anhydrides d'acide. Les esters chlorhydriques n'ont pas pu être préparés.

a) *Estérification par les chlorures d'acides.*

$$R^{I}R^{II}N - CS - S - CH_2CH_2OH + ClCOR \rightarrow R^{I}R^{II}N - CS - S - CH_2 - CH_2 - OOCR.$$

Les esters N-dialcoyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique réagissent à chaud avec les chlorures d'acides en présence de pyridine pour conduire aux esters correspondants. Ainsi le chlorure de *p*-nitrobenzoyle donne avec les esters dithiocarbamiques des composés bien cristallisés.

*Ester N-diméthyl-S-éthylol-*p*-nitrobenzoate de l'acide dithiocarbamique.*

$C_{12}H_{14}O_4N_2S_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH_2-CH_2-OOC-C_6H_4-NO_2$ P. M. = 314,37.

Préparation. — On dissout 5 g. d'ester N-diméthyl-S éthylol de l'acide dithiocarbamique dans 12 cm³ de pyridine anhydre et on ajoute 2,5 g. de chlorure de *p*-nitrobenzoyle. On chauffe pendant 1 minute avec une très petite flamme et on verse la solution chaude dans 50 cm³ d'eau en agitant. Après avoir laissé reposer pendant 1 heure, on décante la couche aqueuse et on l'agite avec 25 g. de solution de carbonate de sodium à 10 o/o pendant 2 heures. Le produit essoré est recristallisé dans l'alcool absolu. Le rendement est de 6,1 g., soit 60 o/o de la théorie.

Propriétés. — F = 141°. Cristaux jaune citron, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole, difficilement solubles dans l'éther, solubles dans le benzène, l'alcool et l'acétone.

Anal. : $C_{12}H_{14}O_4N_2S_2$: Calc. o/o : N, 8,81. — Tr. : N, 8,76.

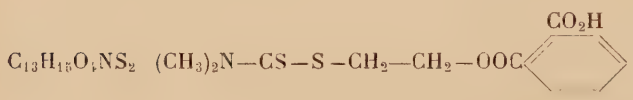
Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	o/o N
$C_5H_{10}N - CS - SCH_2 - CH_2 - COO - C_6H_4 - NO_2$.	$C_{15}H_{18}O_4N_2S_2$	354,43	91°	59 o/o	calc. 7,90 trouvé 7,98
$C_4H_8ON - CS - SCH_2 - CH_2 - COO - C_6H_4 - NO_2$.	$C_{14}H_{16}O_5N_2S_2$	356,40	117°	56 o/o	calc. 7,86 trouvé 7,95

b) *Estérification par les anhydrides d'acide.*

Les esters N-dialcoyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique chauffés à reflux en milieu benzénique ou toluénique pendant 2-3 heures avec des quantités équimoléculaires d'anhydride d'acide conduisent également aux esters. Nous avons traité les esters dithiocarbamiques par l'anhydride phtalique, l'anhydride succinique et l'anhydride maléique, et obtenu les esters acides correspondants.

Action de l'anhydride phtalique. — Les esters N-dialcoyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique sont chauffés 1 heure à reflux avec une quantité équimoléculaire d'anhydride phtalique en milieu toluénique.

Ester N-diméthyl-S-éthylol-phtalate acide de l'acide dithiocarbamique.



Préparation. — On dissout 5 g. de l'ester N-diméthyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique dans 50 cm³ de toluène et on chauffe à reflux pendant 1 heure avec 5 g. d'anhydride phtalique. On laisse refroidir, on décante la solution toluénique et on extrait plusieurs fois par une solution à 10 o/o de bicarbonate de sodium. La solution bicarbonatée est versée sur la quantité correspondante d'acide chlorhydrique dilué au 1/3, ce qui entraîne la précipitation de l'ester acide sous forme d'huile cristallisant après 24 heures à la glacière. On recristallise dans l'alcool à 50°. Le rendement est de 63 o/o.

Propriétés. — F = 109°. Cristaux blancs, inodores, s'altérant après quelques semaines (abaissement du point de fusion de 15°) en prenant une odeur désagréable, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole, difficilement solubles dans le benzène, solubles dans les alcalis, l'alcool, l'acétone.

Anal. : $C_{13}H_{15}O_4NS_2$: Calc. o/o : N, 4,46. — Tr. : N, 4,61.

Titration : poids moléculaire calculé : 313,38 ; trouvé : 315.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	Titration	o/o N
$C_5H_{10}N - CS - S - CH_2CH_2$ COOH — COO —	$C_{16}H_{19}O_4NS_2$	353,44	125°	58 o/o	c. 353,44 t. 354	c. 3,96 t. 4,01
$C_5H_8ON - CS - S - CH_2CH_2$ COOH — COO —	$C_{15}H_{17}O_2NS_2$	355,41	128°	49 o/o	c. 355,41 t. 355	c. 3,93 t. 3,87

Action de l'anhydride succinique. — Les esters N-dialcoyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique sont chauffés pendant 3 heures à reflux avec la quantité équimoléculaire d'anhydride succinique en milieu benzénique.

Ester N-diméthyl-S-éthylol succinate acide de l'acide dithiocarbamique.

$C_9H_{13}O_4NS_2$ $(CH_3)_2N-CS-S-CH_2-CH_2-OOC-CH_2-CH_2-COOH$ P. M. = 265,34

Préparation. — On dissout 5 g. de N-diméthyldithiocarbamate de S-éthylol dans 30 cm³ de benzène sec ; on ajoute 3 g. d'anhydride succinique et on chauffe à reflux pendant 3 heures. Après avoir chassé le benzène, et lavé le résidu par de petites quantités de benzène, on extrait ce dernier par une solution de bicarbonate de sodium à 10 o/o. La solution bicarbonatée est versée comme précédemment sur la quantité théorique d'acide chlorhydrique dilué au 1/3 nécessaire à sa neutralisation, et l'ester acide précipite sous forme de cristaux blancs que l'on recristallise dans l'alcool à 75°. Le rendement est de 62 o/o du rendement théorique.

Propriétés. — F = 80°. Cristaux blancs inodores, s'altérant après quelques semaines en prenant une odeur désagréable, avec abaissement du point de fusion de 18°, solubles dans l'alcool, les alcalis, l'acétone, difficilement solubles dans le benzène, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_9H_{13}O_4NS_2$: Calc. o/o : N, 5,27. — Tr. : N, 5,24.
Titration : poids moléculaire calculé : 265,34 ; trouvé : 266.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	Titration	o/o N
$C_5H_{10}N-CS-SCH_2-CH_2$ $-COO-CH_2CH_2COOH$.	$C_{12}H_{19}O_4NS_2$	305,40	56°	59 o/o	c. 305,40 t. 305	c. 4,58 t. 4,61
$O_4H_8ON-CS-SCH_2-CH_2$ $-COO-CH_2CH_2COOH$.	$C_{11}H_{17}O_5NS_2$	307,38	97°	56 o/o	c. 307,38 t. 309	c. 4,54 t. 4,50

Action de l'anhydride maléique. — En traitant comme précédemment les esters N-dialcoyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique par l'anhydride maléique en milieu benzénique la réaction s'amorce lorsque la température atteint 50° mais elle devient si brutale que même en refroidissant immédiatement par un mélange glace-sel nous n'avons pas pu éviter une résinification totale accompagnée de dégagements gazeux. A froid la réaction n'a pas lieu. Seul l'ester N-morpholyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique traité par l'anhydride maléique pendant 3 heures à 90° en milieu benzénique a conduit au maléate acide.

Ester N-morpholyl-S-éthylol maléate acide de l'acide dithiocarbamique.

$C_{10}H_{14}O_4NS_2$ $O\langle CH_2-CH_2 \rangle N-CS-S-CH_2-CH_2-OOC-CH$ P. M. = 276,34.
CH_2-CH_2 $\quad\quad\quad

c) *Estérification par l'acide chlorhydrique.*

$$R^IR^{II}N - CS - S - CH_2 - CH_2OH + ClH \rightarrow \text{décomposition.}$$

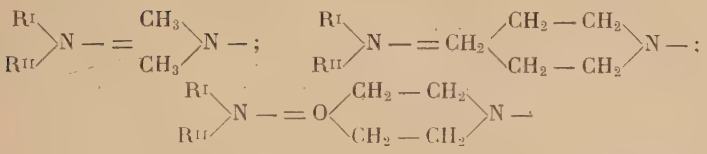
En variant les conditions expérimentales, nous n'avons pas pu obtenir les esters chlorhydriques des esters N-dialcoyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique par action sur ces derniers du chlorure de thionyle, du trichlorure ou du pentachlorure de phosphore. L'action du chlore sur la molécule soufrée a conduit invariablement à des résines noires, insolubles dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques usuels.

CHAPITRE II

II. — PRÉPARATION ET ÉTUDE DES ESTERS N-DIALCOYL-S-PROPYLONE DE L'ACIDE DITHIOCARBAMIQUE

(II) $R^IR^{II}N - CS - S - CH_2 - CO - CH_3$

où :



A. — Préparation.

Les esters N-dialcoyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique s'obtiennent en traitant à froid une solution à 40 o/o du sel de sodium cristallisé de l'acide dithiocarbamique correspondant, par la quantité théorique de monochloracétone. La réaction est exothermique et peut être considérée comme terminée après 3 heures de contact. Les cétones soufrées se séparent des solutions aqueuses sous forme d'aiguilles blanches.

Ester N-diméthyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique.

$C_6H_{11}ONS_2$ $(CH_3)_2N - CS - S - CH_2 - CO - CH_3$ P. M. = 177,27.

Préparation. — On dissout 15 g. de N-diméthyldithiocarbamate de sodium dans 40 cm³ d'eau et on ajoute 9,3 g. de monochloracé-

tone. La solution s'échauffe, se trouble, et devient laiteuse. Après 10 minutes environ, des aiguilles blanches commencent à se déposer. On laisse en contact pendant 3 heures, on essore et lave plusieurs fois à l'eau distillée, puis on recristallise les cristaux recueillis dans l'alcool à 75°. Le rendement de l'estérification est de 16 g. (88 o/o de la théorie).

Propriétés. — F = 73°. Aiguilles blanches (pouvant atteindre 2-3 cm. de longueur) inodores ; solubles dans l'alcool, le benzène, l'acétone, l'éther, le chloroforme, l'eau chaude, insolubles dans l'éther de pétrole et l'eau froide.

Ce corps donne avec une solution alcoolique à 15 o/o de chlorure mercurique un produit d'addition blanc, fondant à 96°, insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels.

Anal. : $C_6H_{11}ONS_2$: Calc. o/o : C, 41,24 ; H, 6,25 ; N, 7,90. — Tr. : C, 41,37 ; H, 6,21 ; N, 7,82.

Ester N-pipéridyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique.

$C_9H_{15}ONS_2$ $CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle N-CS-S-CH_2-CO-CH_3$ P. M. = 217,34.

Préparation. — S'obtient comme précédemment avec un rendement de 93 o/o. On purifie en recristallisant dans l'alcool à 75°.

Propriétés. — F = 62°. Aiguilles blanches, inodores.

Anal. : $C_9H_{15}ONS_2$: Calc. o/o : C, 49,73 ; H, 6,90 ; N, 6,44. — Tr. : 49,69 ; H, 6,98 ; N, 6,48.

Ester N-morpholyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique.

$C_8H_{13}O_2NS_2$ $O\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle N-CS-S-CH_2-CO-CH_3$ P. M. = 219,31.

Préparation. — S'obtient comme précédemment avec un rendement de 91 o/o. On purifie en recristallisant dans l'alcool à 75°.

Propriétés. — F = 94°. Aiguilles blanches incolores et inodores.

Anal. : $C_8H_{13}O_2NS_2$: Calc. o/o : C, 43,71 ; H, 5,97 ; N, 6,39. — Tr. : C, 44,01 ; H, 5,90 ; N, 6,51.

B. — Réactions du groupement carbonyle.

1) Dérivés bisulfitiques. — Les dithiocarbamates de propylone-2-N-disubstitués réagissent à froid par simple agitation, avec un excès de solution aqueuse commerciale de bisulfite de sodium pour conduire aux dérivés bisulfitiques.

Ester N-diméthyl-S-propylone-2 dérivé bisulfitique de l'acide dithiocarbamique.

$C_6H_{12}ONS_3Na$ $(CH_3)_2N—CS—S—CH_2—C(OH)(SO_3Na)(CH_3)$ P. M.=233,20.

Préparation. — On agite à froid pendant 1 heure, 2 g. de N-diméthyldithiocarbamate de propylone-2 avec 15 cm³ de solution commerciale de bisulfite de sodium. On essore puis on lave le précipité obtenu d'abord à l'alcool, ensuite à l'éther. Le rendement est de 91 o/o du rendement théorique.

Propriétés. — Ne fond pas sur le bloc Maquenne, se décompose lentement. Cristaux blancs inodores, légèrement solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude (avec décomposition partielle); insolubles dans la plupart des solvants organiques usuels. Dans une solution aqueuse à 25 o/o d'acide chlorhydrique, à froid, le dérivé bisulfitique s'hydrolyse en régénérant la cétone initiale.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement
$C_5H_{10}N—CS$ $—SCH_2—C(OH)(SO_3Na)(CH_3)$.	$C_9H_{16}ONS_3Na$	273,31	—	89 o/o
$C_4H_8ON—CS$ $—SCH_2—C(OH)(SO_3Na)(CH_3)$.	$C_8H_{14}O_2NS_3Na$	275,37	—	91 o/o

2) Hydrazones. — L'hydrazine réagit à chaud, en milieu alcoolique sur les dithiocarbamates de propylone-2 en conduisant aux hydrazones.

Ester N-diméthyl-S-propylone-2 hydrazone de l'acide dithiocarbamique.

$C_6H_{15}N_3S_2$ $(CH_3)_2N—CS—SCH_2—C(=N—NH_2)(CH_3)$ P. M. = 191,31.

Préparation. — On chauffe pendant 30 minutes à reflux au bain-marie une solution de 6 g. de N-diméthyldithiocarbamate de propy-

lone-2 dans 10 cm³ d'alcool absolu avec 1 cm³ d'hydrazine hydratée à 100 o/o. Par refroidissement de la solution on obtient un précipité abondant, blanc, cristallisé, que l'on purifie par recristallisations répétées dans un mélange 1/3 benzène-éther de pétrole jusqu'à point de fusion constant. Le rendement est de 76 o/o.

Propriétés. — F = 127°. Cristaux blancs, inodores, solubles dans les acides dilués, difficilement solubles dans le benzène et l'alcool, insolubles dans l'eau, l'éther et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_6H_{13}N_3S_2$: Calc. o/o : N, 21,96. — Tr. : N, 22,04.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	o/o N
$C_5H_{10}N-CS-SCH_2$ $-C(=N-NH_2)(CH_3)$.	$C_9H_{17}N_3S_2$	231,37	84°	71 o/o	calc. 18,15 tr. 18,30
$C_4H_8ON-CS-SCH_2$ $-C(=N-NH_2)(CH_3)$.	$C_8H_{15}ON_3S_2$	233,34	98°	68 o/o	calc. 18,00 tr. 18,09

3) Dinitro-2-4 phénylhydrazones. — Les esters N-dialcoyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique en solution hydroalcoolique sont traités à froid par un excès de dinitro-2-4 phénylhydrazine. La réaction est complète après 2 heures de contact.

Ester N-diméthyl-S-propylone-2-dinitro-2-4 phénylhydrazone de l'acide dithiocarbamique.

$C_{12}H_{15}O_4N_5S_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH_2$ CH_3 $C=N-NH$ $-NO_2$ NO_2 P. M.=357,40.

Préparation. — On prépare une solution de dinitro-2-4 phénylhydrazine en dissolvant 0,8 g. de cette dernière dans 4 cm³ d'acide sulfurique concentré. On ajoute goutte à goutte, et en agitant, 6 cm³ d'eau jusqu'à ce que tout passe en solution. A cette solution chaude on ajoute 20 cm³ d'alcool à 95°. On ajoute ce réactif fraîchement préparé à une solution de 2 g. de N-diméthyldithiocarbamate de propylone-2 dans 20 cm³ d'alcool à 90°. Après quelques minutes de contact, la solution se trouble et un précipité jaune commence à se déposer. La réaction peut être considérée comme terminée après 2 heures. On essore et recristallise le précipité recueilli dans un mélange 1/1 alcool-acétate d'éthyle. Le rendement est de 93 o/o.

Propriétés. — F = 146°. Cristaux jaunes orangés, solubles dans l'acétone et le benzène, difficilement solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau, l'éther et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_{12}H_{15}O_4N_5S_2$: Calc. o/o : N, 19,65. — Tr. : N, 19,78.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	o/o N
$C_5H_{10}N-CS-SCH_2-C=N-NHC_6H_3(NO_2)_2(CH_3)$.	$C_{15}H_{19}O_4N_5S_2$	397,45	135°	94 o/o	calc. 17,66 trouvé 17,61
$C_4H_8ON-CS-SCH_2-C=N-NHC_6H_3(NO_2)_2(CH_3)$.	$C_{14}H_{17}O_5N_5S_2$	399,43	147°	95 o/o	calc. 17,58 trouvé 17,74

4) Semicarbazones.

$C_7H_{14}O_4N_4S_2$ $(CH_3)_2NCS-SCH_2-C(=N-NHCONH_2)(CH_3)$ P. M. = 234,31.

Préparation. — On dissout 3 g. de N-diméthyldithiocarbamate de propylone-2 dans 20 cm³ d'alcool à 98°. On ajoute de l'eau jusqu'à ce que l'on obtienne un début de précipitation et puis on ramène en solution avec quelques gouttes d'alcool absolu. On prépare une solution de 2 g. de chlorhydrate de semicarbazone et de 2,5 g. d'acétate de sodium dans 10 cm³ d'eau que l'on verse lentement, en agitant, sur la solution hydroalcoolique de cétone soufrée. Un abondant précipité blanc se forme instantanément. On essore et on recristallise dans l'alcool à 60°. Le rendement est de 86 o/o.

Propriétés. — F = 217° (avec décomposition). Cristaux blancs, inodores, insolubles dans l'éther de pétrole et l'eau, difficilement solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool, l'acétone, l'éther, le benzène.

Anal. : $C_7H_{14}ON_4S_2$: Calc. o/o : N, 23,90. — Tr. : N, 23,77.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	o/o N
$C_5H_{10}N-CS-SCH_2-C(=N-NHCONH_2)(CH_3)$.	$C_6H_{18}ON_4S_2$	274,39	183°	97 o/o	calc. 20,42 trouvé 20,32
$C_4H_8ON-CS-SCH_2-C(=N-NHCONH_2)(CH_3)$.	$C_9H_{16}O_2N_4S_2$	276,37	186°	92 o/o	calc. 20,27 trouvé 20,19

5) Thiosemicarbazones. — Les thiosemicarbazones des esters N-dialcoyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique s'obtiennent en chauffant à reflux pendant 30 minutes une solution hydroalcoolique de ces derniers avec un excès de thiosemicarbazide en présence d'acétate de sodium.

Ester N-diméthyl-3 propylone-2 thiosemicarbazide de l'acide dithiocarbamique.

$C_7H_{14}N_4S_3$ $(CH_3)_2N$ -CS-SCH_2-C(=N-NH -CS -NH_2)(CH_3) P. M.=250,39.

Préparation. — On chauffe pendant 30 minutes à reflux une solution de 2 g. de N-diméthyldithiocarbamate de propylone-2 dans 20 cm³ d'alcool à 75° avec 2 g. de chlorhydrate de thiosemicarbazide et 3 g. d'acétate de sodium dissous dans 8 cm³ d'eau. La thiosemicarbazone cristallise par refroidissement. On purifie en recristallisant dans le benzène. Le rendement est de 83 o/o.

Propriétés. — F = 175°. Cristaux blancs, inodores, difficilement solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool et le benzène, insolubles dans l'éther et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_7H_{14}N_4S_3$: Calc. o/o : N, 22,38. — Tr. : N, 22,49.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	o/o N
$C_5H_{10}N-CS-SCH_2$ $-C(=N-NHCSNH_2)(CH_3)$.	$C_{10}H_{18}N_4S_3$	290,45	167°	89 o/o	calc. 19,25 tr. 19,09
$C_4H_8ON-CS-SCH_2$ $-C(=N-NHCSNH_2)(CH_3)$.	$C_9H_{16}ON_4S_3$	292,43	123°	86 o/o	calc. 19,22 tr. 19,17

Par hydrolyse acide, en chauffant 1 heure à reflux avec de l'acide sulfurique à 20 o/o, les cétones soufrées sont régénérées de leurs combinaisons avec la semicarbazide et la thiosemicarbazide avec un rendement variant entre 78 et 83 o/o de la théorie. L'hydrolyse acide n'attaque pas le groupement thioester :

$$R^IR^{II}N-CS-SCH_2-C(=N-NH-CO-NH_2)(CH_3)+H_2O \xrightarrow{SO_4H_2} R^IR^{II}N-CS-SCH_2-CO-CH_3$$

$$R^IR^{II}N-CS-SCH_2-C(=N-NH-CS-NH_2)(CH_3)+H_2O \xrightarrow{SO_4H_2} R^IR^{II}N-CS-SCH_2-CO-CH_3.$$

6) Hydantoïnes. — Nous n'avons pas pu préparer les hydantoïnes des N-dialcoyldithiocarbamates de propylone-2. En traitant ces derniers à 60° pendant 5 heures par un excès de cyanure de potassium et de carbonate d'ammonium nous avons retrouvé 98 o/o de cétone initiale n'ayant pas réagi.

7) Oximes. — Les oximes des esters N-dialcoyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique s'obtiennent en traitant ces derniers en milieu alcoolique par un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de pyridine pendant 3 heures à reflux.

Ester N-diméthyl-S-propylone-2 oxime de l'acide dithiocarbamique.

$C_6H_{12}ON_2S_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH_2-C(=N-OH)(CH_3)$ P. M. = 192,29.

Préparation. — Une solution de 20 g. de N-diméthyldithiocarbamate de propylone-2 dans 50 cm³ d'alcool absolu, additionnée de 20 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de 50 cm³ de pyridine est chauffée à reflux pendant 3 heures. Les solvants sont ensuite chassés sous pression réduite et le résidu est trituré avec 50 cm³ d'eau glacée. On essore, puis on lave deux fois le précipité recueilli à l'eau distillée et on recristallise l'oxime dans un mélange 2/1 benzène-éther de pétrole. Le rendement de l'oximation est de 63 o/o.

Propriétés. — F = 101. Aiguilles blanches inodores, solubles dans les acides dilués, l'alcool, le benzène, l'acétone, insolubles dans les alcalis, l'eau, l'éther et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_6H_{12}ON_2S_2$: Calc. o/o : N, 14,51. — Tr. : N, 14,60.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	o/o N
$C_5H_{10}N-CS-SCH_2-C(=N-OH)(CH_3)$.	$C_8H_{16}ON_2S_2$	232,41	110°	67 o/o	calc. 12,05 trouvé 12,13
$C_4H_8ON-CS-SCH_2-C(=N-OH)(CH_3)$.	$C_8H_{14}O_2N_2S_2$	234,33	102°	66 o/o	calc. 11,95 trouvé 11,87

a) *Estérification de l'oxime préparée :*

$$(CH_3)_2N-CS-SCH_2-C(=N-OH)(CH_3)+(CH_3CO)_2O \rightarrow (CH_3)_2N-CS-SCH_2-C(=NO-CO-CH_3)(CH_3).$$

En traitant l'oxime obtenue précédemment par la quantité théorique d'anhydride acétique pendant quelques minutes au bain-marie sans milieu intermédiaire on obtient le dérivé acétylé correspondant :

Ester N-diméthyl-S-propylone-2 acétyl-oxime de l'ester dithiocarbamique.

$C_8H_{14}O_2N_2S_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH_2-C(=N-OCOCH_3)(CH_3)$ P.M.=234,33.

Préparation. — On traite par 5 cm³ d'anhydride acétique, 5 g. de l'oxime N-diméthyldithiocarbamate de propylone-2. Après 5 minutes de contact tout passe en solution. On chauffe progressivement à l'aide d'un bain d'huile. Lorsque la température atteint 100° la solution se colore en rouge brun et entre en ébullition. On cesse de chauffer et on verse immédiatement sur 20 cm³ d'eau chaude, en agitant. Un précipité brun se forme que l'on essore et purifie en le reprécipitant par l'éther de pétrole de sa solution benzénique. On recristallise une deuxième fois dans l'alcool à 50°. Le rendement est de 49 o/o.

Propriétés. — F = 191°. Cristaux jaune pâle, solubles dans l'alcool, l'acétone, le benzène, insolubles dans l'eau, l'éther de pétrole et l'éther.

Anal. : $C_8H_{14}O_2N_2S_2$: Calc. o/o : N, 11,95. — Tr. : N, 12,10.

b) *Réduction de l'oxime et de l'oxime acétylée.*

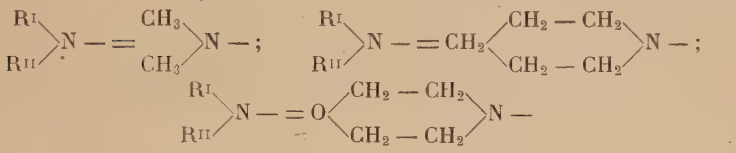
Nous avons essayé de réduire l'oxime et l'oxime acétylée par l'amalgame de sodium en milieu alcoolique constamment neutralisé par l'acide acétique et maintenu à 0°. La désulfuration n'a pas pu être évitée et on observe un dégagement d'hydrogène sulfuré. Un essai de réduction par la poudre de zinc a conduit au même résultat.

CHAPITRE III

III. — PRÉPARATION ET ÉTUDE DES ESTERS N-DIALCOYL-S-CYANOMÉTHYLE DE L'ACIDE DITHIOCARBAMIQUE

(III) $R^IR^{II}N - CS - SCH_2 - CN$

où :



A. — Préparation.

Les dithiocarbamates de S-cyanométhyle-N-disubstitués ont été préparés en traitant à froid une solution aqueuse de dithiocarbamate de sodium N-disubstitué par la quantité théorique correspondante de monochloracétonitrile. L'ester dithiocarbamique se sépare immédiatement de la solution sous forme d'une huile cristallisant à la glacière.

Ester N-dialcoyl-S-cyanométhyle de l'acide dithiocarbamique.

$C_5H_8N_2S_2$ $(CH_3)_2N - CS - SCH_2CN$ P. M. = 160,25.

Préparation. — Une solution de 16 g. de N-diméthyldithiocarbamate de sodium dans 20 cm³ d'eau est traitée par 8 g. de monochloracétonitrile fraîchement distillé que l'on laisse tomber goutte à goutte, en agitant. La solution s'échauffe, se trouble et l'ester dithiocarbamique précipite sous forme d'une huile lourde cristallisant après quelques heures à la glacière. On essore, on lave le précipité plusieurs fois à l'eau distillée et on purifie en recristallisant dans l'alcool à 75°. Le rendement est de 12 g. de produit cristallisé, soit 75 o/o du rendement théorique.

Propriétés. — F = 73°. Aiguilles blanches, inodores, solubles dans le benzène, l'acétone et l'alcool chaud, insolubles dans l'eau, l'éther de pétrole et l'éther. Donne avec une solution alcoolique de chlorure mercurique un produit d'addition blanc fondant à 96°, insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels.

Anal. : $C_5H_8N_2S_2$: Calc. o/o : C, 37,47 ; H, 5,03 ; N, 11,24. — Tr. : C, 37,73 ; H, 5,08 ; N, 11,31.

Ester N-pipéridyl-S-cyanométhyle de l'acide dithiocarbamique.

$C_8H_{12}N_2S_2$ $C_5H_{10}N - CS - S(CH_3) - CN$ P. M. = 200,51.

Préparation. — Une solution de 6 g. de N-pipéridyldithiocarbamate de sodium dans 10 cm³ d'eau est traitée comme précédemment par 4 g. de monochloracétonitrile. Le rendement est de 78 o/o. On recristallise dans l'alcool à 75°.

Propriétés. — F = 74°. Aiguilles blanches, inodores.

Anal. : $C_8H_{12}N_2S_2$: Calc. o/o : C, 47,91 ; H, 6,03 ; N, 13,97. — Tr. : C, 48,04 ; H, 6,10 ; N, 13,88.

Ester N-morpholyl-S-cyanométhyle de l'acide dithiocarbamique.

$C_7H_{10}ON_2S_2$ $O\langle CH_2 - CH_2 \rangle N - CS - SCH_2CN$ P. M = 202,28.

Préparation. — Une solution de 12 g. de N-morpholyldithiocarbamate de sodium dans 20 cm³ d'eau est traitée comme précédemment par 8 g. de monochloracétonitrile. Le rendement est de 76 o/o. On recristallise dans l'alcool à 75°.

Propriétés. — F = 103. Aiguilles blanches, inodores.

Anal. : $C_7H_{10}ON_2H_2$: Calc. o/o : C, 41,56 ; H, 4,98 ; N, 13,85. — Tr. : C, 41,80 ; H, 4,89 ; N, 13,71.

B. — Réactions de la fonction nitrile.

1) Hydrolyse acide de la fonction nitrile. — Les dithiocarbamates de S-cyanométhyle-N-disubstitués, traités par l'acide sulfurique concentré, à froid subissent une hydrolyse de la fonction nitrile et se transforment en dithiocarbamates S-éthyloïque. L'hydrolyse acide attaque uniquement le groupement nitrile.

Mode d'obtention. — A 3 g. de N-diméthyldithiocarbamate de cyanométhyl on ajoute 15 cm³ d'acide sulfurique concentré. La solution s'échauffe et brunit. On laisse en contact environ 5 minutes et dès que l'on observe un dégagement de gaz sulfureux on verse sur 30 g. de glace. On essore le précipité brun formé et on le traite par 30 cm³ d'une solution aqueuse à 10 o/o de carbonate de sodium. On filtre et on verse le filtrat sur une solution d'acide chlorhydrique au

1/3 contenant 8 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On recueille 2,2 g. de précipité blanc cristallisé fondant à 144° (64 o/o du rendement théorique). Le point de fusion mixte avec un échantillon de N-diméthyldithiocarbamate S-éthyloïque ne subit pas de dépression.

Dans les mêmes conditions, la saponification du N-pipéridyldithiocarbamate de S-cyanométhyle et du N-morpholyldithiocarbamate de S-cyanométhyle se fait avec un rendement respectif de 69 o/o et de 61 o/o du rendement théorique.

2) Action de l'hydroxylamine. — Les dithiocarbamates de S-cyanométhyle N-disubstitués réagissent à chaud en milieu alcoolique avec l'hydroxylamine pour conduire aux amidoximes.

$C_5H_{11}ON_3S_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH_2-C-(=N-OH)(NH_2)$ P.M. = 193,28.

Préparation. — On chauffe pendant 30 minutes à reflux 8 g. de N-diméthyldithiocarbamate de S-cyanométhyl dissous dans 50 cm³ d'alcool à 90° avec une solution aqueuse concentrée de 5 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 5 g. de carbonate de potassium. A la solution refroidie on ajoute 50 cm³ d'eau. L'amidoxime précipite sous forme de cristaux blancs que l'on essore et recristallise dans un mélange 1/3 benzène-éther de pétrole. Le rendement est de 7,7 g., soit 81 o/o du rendement théorique.

Propriétés. — F = 162° (avec décomposition). Cristaux blancs, insolubles dans l'eau froide, l'éther, l'éther de pétrole, solubles dans le benzène, l'alcool et l'eau chaude.

Anal. : $C_5H_{11}ON_3S_2$: Calc. o/o : C, 31,06 ; H, 5,73 ; N, 21,79. — Tr. : C, 31,31 : H, 5,79 ; N, 22,91.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	o/o N
$C_5H_{10}N-CS-SCH_2$ $-C(=NOH)(NH_2)$.	$C_5H_{13}ON_3S_2$	233,34	77°	81 o/o	calc. 18,00 trouv. 18,08
$C_4H_8ON-CS-SCH_2$ $-C(=NOH)(NH_2)$.	$C_7H_{13}O_2N_3S_2$	235,32	156°	78 o/o	calc. 17,85 trouv. 17,62

a) *Réactions du groupement aminogène.*

Les amidoximes préparées réagissent avec l'isocyanate de phényle vers 50° avec formation d'une urée disubstituée.

Ester N-diméthyl-S-cyanométhyle amidoxime aminophényl urée de l'acide dithiocarbamique.

$C_{12}H_{16}O_2N_4S_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH_2-C(=NOH)(NH-CONH-C_6H_5)$ P.M.=313,39.

Préparation. — On traite 3 g. de l'amidoxime du N-diméthyl-dithiocarbamate de S-cyanométhyle par 3cm³ d'isocyanate de phényle et on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution. La masse s'échauffe fortement et se solidifie aussitôt en se prenant en masse. On triture cette masse avec un mélange 1/1 de 30 cm³ de ligroïne et 30 cm³ d'alcool. On essore et recristallise dans l'alcool à 95°. Le rendement est de 76 o/o du rendement théorique.

Propriétés. — F = 139° (avec décomposition). Aiguilles blanches solubles dans l'alcool chaud donnant une coloration rouge.

Anal. : $C_{12}H_{16}O_2N_4S_2$: Calc. o/o : N, 17,94. — Tr. : N, 17,86.

b) *Réactions du groupement hydroxyle.*

Le groupement hydroxyle des amidoximes préparées réagit à chaud avec le chlorure de *p*-nitrobenzoyle en présence de pyridine pour conduire aux esters *p*-nitrobenzoylés d'amidoxime.

Ester N-diméthyl-S-cyanométhyle amidoxime p-nitrobenzoate de l'acide dithiocarbamique.

$C_7H_{16}O_3N_2S_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH_2-C(NH_2)=N-O-CO-C_6H_4-NO_2$ P.M.=254,34

Préparation. — On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution 3 g. d'amidoxime préparée avec 12 cm³ de pyridine anhydre et 3 g. de chlorure de *p*-nitrobenzoyle. La réaction est fortement exothermique et il est nécessaire de refroidir pour éviter la décomposition. A la solution refroidie on ajoute 10 cm³ d'eau et on essore le précipité formé. On dissout ensuite ce précipité dans une solution d'acide chlorhydrique à 20 o/o et on reprécipite l'ester basique formé par une solution de soude à 10 o/o. On purifie en recristallisant dans l'alcool chaud (l'alcool se colore en vert brun). Le rendement est de 61 o/o du rendement théorique.

Propriétés. — F = 195°. Cristaux brun orangé solubles dans l'alcool chaud.

Anal. : $C_7H_{16}O_3N_2S_2$: Calc. o/o : N, 16,52. — Tr. : N, 16,11.

3) Imino-esters. — Les esters N-dialcoyl-S-cyanométhyle de l'acide dithiocarbamique réagissent avec l'alcool absolu en présence d'acide chlorhydrique sec pour conduire aux chlorhydrates d'imino-esters correspondants. Pour libérer les imino-esters de leurs chlorhydrates on traite ces derniers par une solution aqueuse de carbonate de sodium.

Ester N-diméthyl-S-cyanométhyle (chlorhydrate d'imino-ester éthylique) de l'acide dithiocarbamique.

$C_7H_{13}ON_2S_2Cl$ $(CH_3)_2N—CS—SCH_2—C(=NH)(OC_2H_5).ClH$ P.M.=242,76.

Préparation. — On dissout 6 g. de N-diméthyldithiocarbamate-S-cyanométhyle dans 50 cm³ de benzène séché sur sodium. On ajoute 15 cm³ d'alcool absolu (distillé sur sodium) et on refroidit à l'aide d'un mélange réfrigérant de manière à ce que la température ne dépasse pas 10°. On fait passer un courant d'acide chlorhydrique, séché sur ponce sulfurique, jusqu'à saturation. Le précipité formé au début de la réaction se redissout. On laisse pendant 4 jours à la glacière ; on essore rapidement le précipité formé et lave plusieurs fois à l'éther sec. On sèche sous vide en présence d'acide sulfurique et de potasse. Le rendement est de 6,8 g. soit 74 o/o du rendement théorique.

Propriétés. — F = 140° (avec décomposition). Aiguilles blanches fumant à l'air et s'effritant en une poudre blanche, insolubles dans la plupart des solvants organiques usuels, solubles dans l'alcool et dans l'eau. La solution aqueuse est instable ; après 2-3 minutes elle se trouble et des cristaux blancs résultant de la décomposition du chlorhydrate d'imino-ester par l'eau se déposent.

Les cristaux recueillis fondent à 60° et il n'y a pas d'abaissement du point de fusion mélangé avec l'ester N-diméthyl-S-éthylol ester éthylique de l'acide dithiocarbamique.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement
$C_5H_{10}N—CS—SCH_2$ $—C(=NH)(OC_2H_5)ClH$.	$C_{10}H_{19}ON_2S_2Cl$	282,84	90°	74 o/o
$C_4H_8ON—CS—SCH_2$ $—C(=NH)(OC_2H_5)ClH$.	$C_9H_{17}O_2N_2S_2Cl$	284,82	139°5	77 o/o

Ester N-diméthyl-S-cyanométhyle-imino-ester éthylique de l'acide dithiocarbamique.

$C_7H_{14}ON_2S_2$ $(CH_3)_2N-S-SCH_2-C(=NH)(OC_2H_5)$ P. M. = 206,32.

Préparation. — Pour libérer l'imino-ester de son chlorhydrate en évitant la décomposition de ce dernier par l'eau, il est nécessaire d'opérer à une température voisine de 0°. On ajoute, par quantités de 1 g. et en agitant continuellement, 10 g. de chlorhydrate de l'imino-ester préparé dans une solution aqueuse à 10 o/o de carbonate de sodium refroidie à 0° par un mélange réfrigérant. On recouvre immédiatement la solution aqueuse de 30 cm^3 d'éther, on agite dans une ampoule à décanter et on sépare la couche éthérée. On procède à une deuxième extraction par 20 cm^3 d'éther et on mélange les solutions éthérées. On chasse l'éther et on recueille 9,6 g. de cristaux blancs (89 o/o du rendement théorique). On purifie en recristallisant dans un mélange 1/3 benzène-éther de pétrole.

Propriétés. — F = 58°. Cristaux blancs, inodores, solubles dans l'alcool, l'acétone, l'éther, le benzène, les acides dilués, insolubles dans l'eau, les alcalis et l'éther de pétrole.

Anal. : Calc. o/o : C, 40,74 ; H, 6,83 ; N, 13,57. — Tr. : C, 40,61 ; H, 6,84 ; N, 13,68.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	o/o N
$C_5H_{10}N-CS-SCH_2$ $-C(=NH)(OC_2H_5)$.	$C_{10}H_{18}ON_2S_2$	246,38	54°	91 o/o	calc. 11,37 trouvé 11,24
$C_4H_8ON-CS-SCH_2$ $-C(=NH)(OC_2H_5)$.	$C_9H_{16}O_2N_2S_2$	248,35	79°	87 o/o	calc. 11,28 trouvé 11,26

Action des amines. — Nous avons essayé de préparer, à partir des chlorhydrates d'imino-esters soufrés obtenus, les amidines correspondantes. Par action en milieu benzénique ou alcoolique absolu, de l'ammoniac, de la monométhylamine, et de la pipéridine sur les chlorhydrates d'imino-esters soufrés, les solutions se colorent après quelques minutes de contact en rouge brun, violet ou brun et en chassant sous vide le solvant on obtient un résidu résineux brun noir insoluble dans l'eau, les acides dilués et la majorité des solvants organiques usuels.

CHAPITRE IV

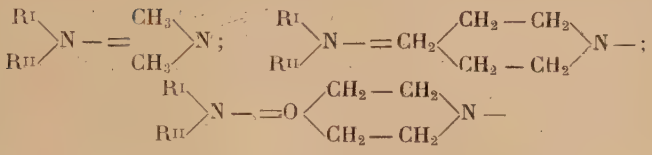
IV. — PRÉPARATION ET ÉTUDE DES ESTERS N-DIALCOYL-S-ÉTHYLOIQUE DE L'ACIDE DITHIOCARBAMIQUE

(IV) $R_IR_{II}N-CS-SCH_2-COOH$

(IV') $R_IR_{II}N-CS-SCH(CH_3)-COOH$

(IV'') $R_IR_{II}N-CS-SC(CH_3)_2-COOH$

où :



A. — Préparation.

Les esters N-dialcoyl-S-éthyloïques de l'acide dithiocarbamique ont été préparés d'après la méthode indiquée par Jensen (1) pour l'obtention du N-diméthyldithiocarbamate-S-éthyloïque : on traite à froid une solution aqueuse de dithiocarbamate de sodium N-disubstitué par la quantité théorique correspondante de sel de sodium de l'acide α-halogéné respectif, en solution aqueuse. L'ester dithiocarbamique précipite par acidification de la solution.

Ester N-diméthyl-S-α-méthyl éthyloïque de l'acide dithiocarbamique.

$C_6H_{11}O_2NS_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH(CH_3)-COOH$ P. M. = 193,28.

Préparation. — 15,2 g. d'acide α-bromopropionique sont neutralisés par une solution de soude à 10 o/o et immédiatement ajoutés à une solution de 14 g. de N-diméthyldithiocarbamate de sodium dans 50 cm³ d'eau. On abandonne la solution pendant 12 heures et on verse ensuite, goutte à goutte, et en refroidissant par un mélange réfrigérant, 200 cm³ d'acide chlorhydrique dilué 1/2. L'ester dithiocarbamique précipite sous forme d'une masse huileuse, cristallisant après quelques heures à la glacière. On purifie en recristallisant dans l'alcool à 75°. Le rendement est de 16 g. d'ester dithiocarbamique cristallisé, soit 84 o/o de la théorie.

(1) *Journ. Prakt. Chem.*, 1941, 159, 189.

Propriétés. — F = 134°. Aiguilles blanches, inodores, solubles dans l'alcool, le benzène, l'acétone, l'éther, les alcalis, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_6H_{11}O_2NS_2$: Calc. o/o : C, 24,61 ; H, 5,73 ; N, 7,24. — Tr. : C, 24,18 ; H, 5,68 ; N, 7,29.

Titration : poids moléculaire calculé : 193,28 ; trouvé : 192.

Ester N-diméthyl-S-αα'-diméthyl éthyloïque de l'acide dithiocarbamique.

$C_7H_{13}O_2NS_2$ $(CH_3)_2N-CS-SC(CH_3)_2-COOH$ P. M. = 207,23.

Préparation. — On traite, dans les mêmes conditions que précédemment, 16,7 g. d'acide α-bromo-isobutyrique neutralisés par une solution de soude à 10 o/o, par 14 g. de N-diméthyldithiocarbamate de sodium. On laisse 12 heures en contact puis on acidifie par l'acide chlorhydrique dilué 1/1 et on obtient 14,7 g. de cristaux blancs (73 o/o du rendement théorique) que l'on purifie par recristallisation dans l'alcool à 75°.

Propriétés. — F = 137°. Aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, le benzène, l'acétone, l'éther, les alcalis, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_7H_{13}O_2NS_2$: Calc. o/o : C, 40,58 ; H, 6,32 ; N, 6,76. — Tr. : C, 40,89 ; H, 6,36 ; N, 6,81.

Titration : poids moléculaire calculé : 207,23 ; trouvé : 206.

Ester N-pipéridyl-S-éthyloïque de l'acide dithiocarbamique.

$C_8H_{13}O_2NS_2$ $CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle N-CS-SCH_2-COOH$ P.M. = 219,31.

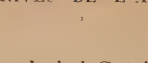
Préparation. — Une solution de 19 g. de N-pipéridyldithiocarbamate de sodium dans 40 cm³ d'eau est traitée par 7,4 g. d'acide monochloracétique préalablement neutralisé par une solution de soude à 10 o/o. On laisse 24 heures en contact puis on précipite par l'acide chlorhydrique et on recueille 18 g. de produit cristallisé blanc (81 o/o du rendement théorique) que l'on purifie par recristallisation dans l'alcool à 75°.

Propriétés. — F = 143°. Aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, le benzène, l'acétone, l'éther, les alcalis, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_8H_{13}O_2NS_2$: Calc. o/o : C, 43,81 ; H, 5,97 ; N, 6,39. — Tr. : C, 43,69 ; H, 5,90 ; N, 6,28.

Titration : poids moléculaire calculé : 219,31 ; trouvé : 220.

Ester N-morpholyl-S-éthyloïque de l'acide dithiocarbamique.

$C_7H_{11}O_3NS_2$  P. M. = 221,28.

Préparation. — A partir de 20 g. de N-morpholyldithiocarbamate de sodium et de 7,4 g. d'acide monochloracétique on obtient, comme précédemment, 18,2 g. (82 o/o du rendement théorique) de produit cristallisé blanc que l'on recristallise dans l'acétate d'éthyle.

Propriétés. — F = 168°. Aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, le benzène, l'acétone, l'éther, les alcalis, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_7H_{11}O_3NS_2$: Calc. o/o : C, 37,82 ; H, 4,98 ; N, 6,34. — Tr. : C, 37,71 ; H, 4,75 ; N, 6,48.
Titration : poids moléculaire calculé : 221,28 ; trouvé : 222.

B. — Réactions de la fonction carboxyle.

1) Estérification. — Pour estérifier la fonction carboxyle des esters dithiocarbamiques précédemment préparés, on chauffe ces derniers, à reflux pendant 3-4 heures avec un excès d'alcool renfermant 5 o/o d'acide sulfurique, ou en présence d'un solvant capable d'entraîner l'eau par azéotropie.

N-diméthyl-S-éthyloïque ester méthylique de l'acide dithiocarbamique.

$C_6H_{11}O_2NS_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH_2-COOCH_3$ P. M. = 198,28.

Préparation. — On chauffe à reflux pendant 3 heures 9,6 g. d'ester N-diméthyl-S-éthyloïque de l'acide dithiocarbamique avec 50 cm^3 d'alcool méthylique absolu contenant 2,5 g. d'acide sulfurique concentré. On laisse refroidir puis on verse, en agitant, la solution sur 40 g. d'un mélange eau-glace renfermant 3 g. de carbonate de sodium. L'ester méthylique précipite d'abord sous forme d'une huile légère mais cristallise aussitôt. On essore, on dissout dans l'éther et on lave plusieurs fois la solution éthérée, d'abord avec une solution aqueuse à 10 o/o de bicarbonate de sodium et ensuite à l'eau distillée. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium et après avoir chassé l'éther on recueille 4,5 g. de produit cristallisé blanc (90 o/o du ren-

dement théorique) que l'on purifie par recristallisation dans un mélange 1/3 benzène-éther de pétrole.

Propriétés. — F = 48°. Cristaux blancs se colorant en rose pâle après quelques semaines, à odeur désagréable, solubles dans le benzène, l'alcool, l'acétone, l'éther, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole. Donnent avec une solution alcoolique à 10 o/o de chlorure mercurique un produit d'addition blanc, fondant à 76°, insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels.

Anal. : $C_6H_{11}O_2NS_2$: Calc. o/o : C, 24,61 ; H, 5,73 ; N, 7,24. — Tr. : C, 24,23 ; H, 5,76 ; N, 7,17.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	o/o
$(CH_3)_2N - CS$ $- SCH_2 - COOC_2H_5$.	$C_7H_{13}O_2NS_2$	207,23	60°	77 o/o	calc. 6,82 trouvé 6,68
$(CH_3)_2N - CS$ $- SCH_2 - COOC_3H_7$.	$C_8H_{15}O_2NS_2$	221,33	44°	54 o/o	calc. 6,33 trouvé 6,41

Ester N-diméthyl-S-éthyloïque ester butylique de l'acide dithiocarbamique.

$C_9H_{17}O_2NS_2$ $(CH_3)_2N - CS - SCH_2COOC_4H_9$ P. M. = 232,33.

Préparation. — 9,6 g. d'ester N-diméthyl-S-éthyloïque de l'acide dithiocarbamique sont chauffés à 130° avec un excès d'alcool butylique sec de telle sorte que l'alcool butylique qui distille soit remplacé au fur et à mesure par de l'alcool butylique frais qui tombe goutte à goutte dans le ballon de distillation. On arrête l'opération après avoir chauffé pendant 4 heures. On chasse sous pression réduite l'excès d'alcool butylique, et on reprend par le benzène chaud. La solution benzénique est lavée par une solution à 10 o/o de bicarbonate de sodium puis à l'eau distillée. On chasse le benzène et on recueille 5,1 g. (44 o/o du rendement théorique) de produit cristallisé blanc que l'on purifie par recristallisation dans un mélange 1/3 benzène-éther de pétrole.

Propriétés. — F = 28°. Cristaux blancs, inodores.

Anal. : $C_9H_{17}O_2NS_2$: Calc. o/o : N, 6,05 ;— Tr. : N, 6,01.

Composés	Formule	P. M.	F	Eb	Rendement	o/o N
$(CH_3)_2N-CS-SCH(CH_3)COOCH_3$.	$C_7H_{13}O_2NS_2$	207,23	—	190°	81 o/o	calc. 6,76 trouvé 6,89
$(CH_3)_2N-CS-SCH(CH_3)COOC_2H_5$.	$C_8H_{15}O_2NS_2$	221,33	—	193°	72 o/o	calc. 6,80 trouvé 6,87
$(CH_3)_2N-CS-SC(CH_3)_2COOCH_3$.	$C_8H_{15}O_2NS_2$	221,33	34°	—	52 o/o	calc. 6,80 trouvé 6,84
$(CH_3)_2N-CS-SC(CH_3)_2COOC_2H_5$.	$C_9H_{17}O_2NS_2$	235,35	38°5	—	49 o/o	calc. 5,95 trouvé 6,11
$C_5H_{10}N-CS-SCH_2-COOCH_3$.	$C_9H_{15}O_2NS_2$	233,34	59°5	—	67 o/o	calc. 6,00 trouvé 6,08
$C_5H_{10}N-CS-SCH_2COOC_2H_5$.	$C_8H_{17}O_2NS_2$	247,36	68°	—	59 o/o	calc. 5,66 trouvé 5,75
$C_4H_8ON-CS-SCH_2COOCH_3$.	$C_8H_{13}O_3NS_2$	235,31	57°	—	71 o/o	calc. 5,95 trouvé 5,99
$C_4H_8ON-CS-SCH_2COOC_2H_5$.	$C_9H_{15}O_3NS_2$	249,34	70°	—	73 o/o	calc. 5,61 trouvé 5,68

2) Amidification. — Les amides des esters N-dialcoyl-S-éthyloïques de l'acide dithiocarbamique s'obtiennent en traitant les esters méthyliques de ces derniers en milieu aqueux à la température de 100° par un excès d'ammoniaque ou d'amine monosubstituée.

Ester N-diméthyl-S-éthyloïque amide de l'acide dithiocarbamique.

$C_5H_{10}ON_2S_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH_2-CO-NH_2$ P. M. = 178,26.

Préparation. — On traite par 10 cm³ d'ammoniaque concentrée 4 g. de N-diméthyldithiocarbamate-S-méthoxyéthyloïque et l'on maintient à 100° pendant 5 minutes. L'ester méthylique transformé en amide passe en solution et, en filtrant rapidement cette solution chaude, on obtient après refroidissement de celle-ci l'amide correspondante bien

cristallisée. On purifie en recristallisant dans l'eau chaude. Le rendement est de 67 o/o.

Propriétés. — F = 125°. Aiguilles blanches, inodores, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, le benzène, l'acétone, l'éther, insolubles dans l'eau froide et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_5H_{10}ON_2S_2$: Calc. o/o : C, 33,86 ; H, 5,51 ; N, 17,72. — Tr. : C, 33,92 ; H, 5,69 ; N, 15,69.

Ester N-diméthyl-S-éthyloïque monométhylamide de l'acide dithiocarbamique.

$C_6H_{12}ON_2S_2$ $(CH_3)_2N - CS - SCH_2 - CONH - CH_3$ P. M. = 192,28.

Préparation. — On traite par 15 cm³ de monométhylamine (en solution aqueuse à 33 o/o) 2 g. de l'ester N-diméthyl-S-éthyloïque de l'acide dithiocarbamique et on chauffe pendant 5 minutes à 100°. On opère comme précédemment et on recueille 2,7 g. de produit cristallisé (67 o/o du rendement théorique) que l'on purifie par recristallisation dans l'eau chaude.

Propriétés. — F = 115°. Aiguilles blanches, inodores, solubles dans l'eau chaude.

Anal. : $C_{12}H_{16}ON_2S_2$: Calc. o/o : N, 9,88. — Tr. : N, 9,97.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	o/o N
$(CH_3)_2N - CS - SCH(CH_3) - CONH_2$.	$C_6H_{12}ON_2S_2$	192,29	127°	41 o/o	calc. 14,57 trouvé 14,52
$(CH_3)_2N - CS - SCH(CH_3) - CONHCH_3$.	$C_7H_{14}ON_2S_2$	206,32	95°	38 o/o	calc. 13,56 trouvé 13,46
$(CH_3)_2N - CS - SC(CH_3)_2CONH_2$.	$C_7H_{14}ON_2S_2$	206,32	59°	45 o/o	calc. 13,57 trouvé 13,41
$(CH_3)_2N - CS - SC(CH_3)_2CONHCH_3$.	$C_8H_{16}ON_2S_2$	220,34	61°	38 o/o	calc. 12,26 trouvé 12,14
$C_5H_{10}N - CS - SCH_2 - CONH_2$.	$C_8H_{14}ON_2S_2$	218,33	143°	58 o/o	calc. 12,83 trouvé 12,78
$C_4H_8ON - CS - SCH_2 - CONH_2$.	$C_7H_{12}O_2N_2S_2$	220,30	155°	61 o/o	calc. 12,71 trouvé 12,72

3) Action de l'hydrazine. — L'hydrazine réagit à froid en milieu alcoolique sur les esters N-diméthyl-S-éthyloïques ester méthylique de l'acide dithiocarbamique pour conduire à l'hydrazide d'acide correspondante. A chaud l'hydrazine réagit sur la fonction thioester avec formation de 4-4-diméthylthiosemicarbazide.

a) Action de l'hydrazine (*à froid*)

Ester N-diméthyl-S-éthyloïque-hydrazide de l'acide dithiocarbamique.

$C_5H_{11}ON_2S_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH_2-CO-NH-NH_2$ P. M. = 179,2.

Préparation. — Une solution de 10 g. de l'ester N-diméthyl-S-éthyloïque ester méthylique de l'acide dithiocarbamique dans 10 cm^3 d'alcool absolu est traitée par 12 g. d'hydrazine hydratée à 100 o/o. La solution s'échauffe légèrement. On l'abandonne pendant 30 minutes et la refroidit ensuite avec un mélange réfrigérant, on obtient alors un précipité blanc. On essore et lave plusieurs fois ce précipité avec de petites quantités de benzène sec (l'ester dithiocarbamique n'ayant pas réagi est ainsi entraîné) et purifie en recristallisant une fois dans l'alcool à 75° et une seconde fois dans l'eau chaude. Le rendement est de 4,8 g., soit 48 o/o de celui théorique.

Anal. : $C_5H_{11}ON_2S_2$: Calc. o/o : C, 33,49 ; H, 6,74 ; N, 15,65. — Tr. : C, 33,54 ; H, 6,69 ; N, 15,64.

Propriétés physiques. — F = 134°. Aiguilles blanches, inodores, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, les acides dilués, l'acétone, insolubles dans le benzène, l'éther, l'éther de pétrole.

Oxydation. — En traitant l'hydrazide d'acide préparée par la quantité théorique d'azotite de sodium en milieu acétique à la température de 0°, au lieu d'obtenir l'azide correspondante nous avons recueilli un précipité blanc, à point de fusion élevé, insoluble dans la majorité des solvants organiques usuels. Nous avons obtenu, par action de l'iode en solution alcoolique sur l'hydrazide d'acide le produit d'oxydation de ce dernier. Son point de fusion est le même que celui du composé obtenu précédemment, et il n'y a pas d'abaissement du point de fusion du mélange.

Hydrazide disubstituée de l'ester N-diméthyl-S-éthyloïque de l'acide dithiocarbamique.

$C_{10}H_{18}O_2N_4S_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH_2-CONH-NH-CO-CH_2S-SCN(CH_3)_2$. P. M. = 354,51

Préparation. — Une solution alcoolique à 10 o/o de 3 g. de l'hydrazide d'acide de l'ester N-diméthyl-S-éthyloïque dithiocarbamique est traitée par une solution alcoolique d'iode N/1 jusqu'à persistance de la coloration brune. On essore le précipité cristallisé qui se forme, on lave à l'alcool et on recristallise dans l'acide acétique bouillant. Le rendement de l'oxydation est de 59 o/o.

Propriétés. — F = 278°. Aiguilles blanches solubles dans l'acide acétique chaud, insolubles dans l'eau, les acides, les alcalis, l'éther, l'acétone, le benzène, l'éther de pétrole.

Anal. : $C_{10}H_{18}O_2N_4S_2$: Calc. o/o : C, 33,87 ; H, 5,08 ; N, 15,82. — Tr. : C, 33,73 ; H, 5,12 ; N, 15,71.

Réactions avec les cétones. — L'hydrazide d'acide préparée réagit avec les cétones en conduisant aux hydrazones substituées correspondantes.

Ester N-diméthyl-S-éthyloïque-acétone-hydrazone de l'acide dithiocarbamique.

$C_8H_{15}ON_3S_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH_2-CONH-N=C(CH_3)_2$ P. M. = 205,33.

Préparation. — On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution 1 g. d'hydrazide de l'ester N-diméthyl-S-éthyloïque de l'acide dithiocarbamique avec 10 cm³ d'acétone. La solution se colore en jaune vif. On évapore à siccité et on recristallise le résidu dans un mélange 1/3 benzène-éther de pétrole jusqu'à point de fusion constant. Le rendement est presque quantitatif (99 o/o de celui théorique).

Propriétés. — F = 159°-160°. Cristaux blancs se décomposant peu à peu. Au bout de deux mois ils sont entièrement transformés en une huile noire. Solubles dans l'alcool, l'acétone, le benzène, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_8H_{15}ON_3S_2$: Calc. o/o : N, 6,82 — Tr. : N, 6,68.

Ester N-diméthyl-S-éthyloïque
(hydrazone de l'acide phénylpyruvique)
de l'acide dithiocarbamique.

$C_{14}H_{17}O_3N_3S_2$ $(CH_3)_2N-CS-SCH_2-CONH-N=C(CH_2-C_6H_5)(COOH)$. P. M. = 339,42

Préparation. — On traite à froid 1 g. de l'hydrazide de l'ester N-diméthyl-S-éthyloïque de l'acide dithiocarbamique par 1 g. de sel de sodium de l'acide phénylpyruvique en solution aqueuse à 10 o/o en présence d'une goutte d'acide acétique. On laisse 1 heure en contact et on acidifie ensuite par l'acide acétique. Une huile jaune se dépose. On décante la couche aqueuse, on dissout l'huile dans l'alcool absolu chaud et on ajoute de l'eau jusqu'à début de précipitation. La solution est laissée 24 heures à la glacière et le produit cristallise. On le purifie par précipitation de sa solution bicarbonatée, par l'acide acétique et on recristallise dans l'alcool à 50°. Le rendement est de 89 o/o.

Propriétés. — F = 63°. Cristaux blancs, solubles dans l'alcool, l'acétone, les alcalis, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_{14}H_{17}O_3N_3S_2$: Calc. o/o : N, 12,38. — Tr. : N, 12,47.
Titration : poids moléculaire calculé : 339,42 ; trouvé : 338.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	o/o N
$C_5H_{10}N-CS-SCH_2-CONH-NH_2$.	$C_8H_{15}ON_3S_2$	233,34	141°	59 o/o	calc. 18,00 trouvé 18,03
$C_5H_9ON-CS-SCH_2-CONH-NH_2$.	$C_7H_{13}O_2N_3S_2$	235,32	185°	56 o/o	calc. 17,85 trouvé 17,99

b) Action de l'hydrazine (*à chaud*)

On traite par de l'hydrazine hydratée à 100 o/o pendant 2 heures à reflux en milieu alcoolique 3 g. de l'ester N-diméthyl-S-éthyloïque de l'acide dithiocarbamique. En chassant l'alcool on recueille un produit fondant à 150° que nous avons pu séparer par recristallisation fractionnée en ses deux composés : un produit fondant à 134° dont le point de fusion mixte avec l'hydrazide d'acide préparée ne donne pas de dépression, et un produit fondant à 156° (4-4-diméthylthiosemicarbazide) qui représente 68 o/o du mélange initial.

Nous avons identifié la 4-4-diméthylthiosemicarbazide par son point de fusion mixte avec le produit obtenu par action à chaud de l'hydrazine sur l'ester N-diméthyl-S-méthyle de l'acide dithiocarbamique. On a :

$$(CH_3)_2N - CS - SCH_3 - + NH_2 - NH_2 \rightarrow (CH_3)_2N - CS - NH - NH_2.$$

4) Action de la phénylhydrazine. — La phénylhydrazine réagit à chaud sur les esters N-diméthyl-S-éthyloïques de l'acide dithiocarbamique en conduisant aux phénylhydrazides d'acide correspondantes.

Ester N-diméthyl-S-éthyloïque-phénylhydrazide de l'acide dithiocarbamique.

$C_{11}H_{15}ON_3S_2$ $(CH_3)_2N—CS—SCH_2—CONH—NH—C_6H_5$ P. M. = 269,26.

Préparation. — On chauffe à reflux pendant 1 heure 2 g. de N-diméthyldithiocarbamate-S-éthyloïque avec 4 cm³ de phénylhydrazine diluée avec 10 cm³ de benzène. Par refroidissement de la solution on obtient un précipité cristallisé que l'on essore et recristallise dans l'alcool. Le rendement est de 2,2 g. de produit, 70 o/o du rendement théorique.

Propriétés. — F = 95°. Cristaux blancs, s'altérant à l'air et se colorant en rouge foncé, solubles dans l'alcool, le benzène, l'éther, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

Anal. : $C_{11}H_{15}ON_3S_2$: Calc. o/o : C, 49,02 ; H, 5,61 : N, 15,60. — Tr. : C. 48,94 ; H, 5,65 ; N, 15,61.

Composés	Formule	P. M.	F	Rendement	o/o N
$C_5H_{10}N - CS - SCH_2 - CONH - NHC_6H_5$.	$C_{14}H_{19}ON_3S_2$	309,44	133°	68 o/o	calc. 13,58 trouvé 13,48
$C_4H_8ON - CS - SCH_2 - CONH - NHC_6H_5$.	$C_{13}H_{17}O_2N_3S_2$	311,41	84°	66 o/o	calc. 13,46 trouvé 13,38

Composés nouveaux préparés.

	Formule	Fusion
1. Ester N-diméthyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique.	$C_5H_{11}ONS_2$	Eb : 162°
2. Ester N-pipéridyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{15}ONS_2$	18°
3. Ester N-morpholyl-S-éthylol de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{13}O_2NS_2$	47°
4. Ester N-diméthyl-S-éthylol-phényluréthanne de l'acide dithiocarbamique.	$C_{12}H_{16}O_2N_2S_2$	103°
5. Ester N-pipéridyl-S-éthylol-phényluréthanne de l'acide dithiocarbamique.	$C_{15}H_{20}O_2N_2S_2$	92°
6. Ester N-morpholyl-S-éthylol-phényluréthanne de l'acide dithiocarbamique.	$C_{14}H_{18}O_3N_2S_2$	152°
7. Ester N-diméthyl-S-éthylol-*p*.nitrobenzoate de l'acide dithiocarbamique.	$C_{12}H_{14}O_4N_2S_2$	141°
8. Ester N-pipéridyl-S-éthylol-*p*.nitrobenzoate de l'acide dithiocarbamique.	$C_{15}H_{18}O_4N_2S_2$	91°
9. Ester N-morpholyl-S-éthylol-*p*.nitrobenzoate de l'acide dithiocarbamique.	$C_{14}H_{16}O_5N_2S_2$	117°
10. Ester N-diméthyl-S-éthylol-phtalate acide de l'acide dithiocarbamique.	$C_{13}H_{15}O_4NS_2$	109°
11. Ester N-pipéridyl-S-éthylol-phtalate acide de l'acide dithiocarbamique.	$C_{16}H_{19}O_4NS_2$	125°
12. Ester N-morpholyl-S-éthylol-phtalate acide de l'acide dithiocarbamique.	$C_{15}H_{17}O_5NS_2$	128°
13. Ester N-diméthyl-S-éthylol-succinate acide de l'acide dithiocarbamique.	$C_9H_{15}O_4NS_2$	80°
14. Ester N-pipéridyl-S-éthylol-succinate acide de l'acide dithiocarbamique.	$C_{12}H_{19}O_4NS_2$	56°
15. Ester N-morpholyl-S-éthylol-succinate acide de l'acide dithiocarbamique.	$C_{11}H_{17}O_5NS_2$	97°
16. Ester N-morpholyl-S-éthylol-maléate acide de l'acide dithiocarbamique.	$C_{10}H_{14}O_4NS_2$	100°
17. Ester N-diméthyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique.	$C_6H_{11}ONS_2$	73°
18. Ester N-pipéridyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique.	$C_9H_{15}ONS_2$	62°

Les analyses élémentaires de ces composés ont été faites par la Compagnie Saint-Gobain que nous tenons à remercier très vivement en la personne de son Directeur Scientifique, M. Piganiol.

	Formule	Fusion
19. Ester N-morpholyl-S-propylone-2 de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{13}O_2NS_2$	94°
20. Ester N-diméthyl-S-propylone-2-bisulfitique de l'acide dithiocarbamique.	$C_6H_{12}ONS_3Na$	—
21. Ester N-pipéridyl-S-propylone-2-bisulfitique de l'acide dithiocarbamique.	$C_9H_{16}ONS_3Na$	—
22. Ester N-morpholyl-S-propylone-2-bisulfitique de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{14}O_2NS_3Na$	—
23. Ester N-diméthyl-S-propylone-2-hydrazone de l'acide dithiocarbamique.	$C_6H_{15}N_3S_2$	127°
24. Ester N-pipéridyl-S-propylone-2-hydrazone de l'acide dithiocarbamique.	$C_9H_{17}N_3S_2$	84°
25. Ester N-morpholyl-S-propylone-2-hydrazone de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{15}ON_3S_2$	98°
26. Ester N-diméthyl-S-propylone-2-dinitro-2-4-phénylhydrazone de l'acide dithiocarbamique.	$C_{12}H_{15}O_4N_5S_2$	146°
27. Ester N-pipéridyl-S-propylone-2-dinitro-2-4-phénylhydrazone de l'acide dithiocarbamique.	$C_{15}H_{19}O_4N_5S_2$	135°
28. Ester N-morpholyl-S-propylone-2-dinitro-2-4-phénylhydrazone de l'acide dithiocarbamique.	$C_{14}H_{17}O_5N_5S_2$	147°
29. Ester N-diméthyl-S-propylone-2-semicarbazide de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{14}O_4N_4S_2$	217° (déc.)
30. Ester N-pipéridyl-S-propylone-2-semicarbazide de l'acide dithiocarbamique.	$C_{10}H_{18}ON_4S_2$	183°
31. Ester N-morpholyl-S-propylone-2-semicarbazide de l'acide dithiocarbamique.	$C_9H_{16}O_2N_4S_2$	186°
32. Ester N-diméthyl-S-propylone-2-thiosemicarbazide de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{14}N_4S_3$	176°
33. Ester N-pipéridyl-S-propylone-2-thiosemicarbazide de l'acide dithiocarbamique.	$C_{10}H_{18}N_4S_3$	175°
34. Ester N-morpholyl-S-propylone-2-thiosemicarbazide de l'acide dithiocarbamique.	$C_9H_{16}N_4S_3$	186°

	Formule	Fusion
35. Ester N-diméthyl-S-propylone-2-oxime de l'acide dithiocarbamique.	$C_6H_{12}ON_2S_2$	101°
36. Ester N-pipéridyl-S-propylone-2-oxime de l'acide dithiocarbamique.	$C_9H_{16}ON_2S_2$	110°
37. Ester N-morpholyl-S-propylone-2-oxime de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{14}O_2N_2S_2$	102°
38. Ester N-diméthyl-S-propylone-2-acétyloxime de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{14}O_2N_2S_2$	191°
39. Ester N-diméthyl-S-propylone-2-benzoyloxime de l'acide dithiocarbamique.	$C_{13}H_{13}O_2N_2S_2$	167°
40. Ester N-diméthyl-S-cyanométhyl de l'acide dithiocarbamique.	$C_5H_8N_2S_2$	73°
41. Ester N-pipéridyl-S-cyanométhyle de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{12}N_2S_2$	74°
42. Ester N-morpholyl-S-cyanométhyle de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{10}ON_2S_2$	103°
43. Ester N-diméthyl-S-cyanométhyle-chlorhydrate de l'iminoester éthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{15}ON_2S_2Cl$	140°
44. Ester N-pipéridyl-S-cyanométhyle-chlorhydrate de l'iminoester éthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_{10}H_{19}ON_2S_2Cl$	190°
45. Ester N-morpholyl-S-cyanométhyle-chlorhydrate de l'iminoester éthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_9H_{17}O_2N_2S_2Cl$	139° (déc.)
46. Ester N-diméthyl-S-cyanométhyle-iminoester éthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{14}ON_2S_2$	58°
47. Ester N-pipéridyl-S-cyanométhyle-iminoester éthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_{10}H_{18}ON_2S_2$	54°
48. Ester N-morpholyl-S-cyanométhyle-iminoester éthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_9H_{16}O_2N_2S_2$	79°
49. Ester N-diméthyl-S-cyanométhyle-amidoxime de l'acide dithiocarbamique.	$C_5H_{11}ON_3S_2$	162°
50. Ester N-pipéridyl-S-cyanométhyle-amidoxime de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{15}ON_3S_2$	77°
51. Ester N-morpholyl-S-cyanométhyle-amidoxime de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{13}O_2N_3S_2$	156°
52. Ester N-diméthyl-S-cyanométhyle-amidoxime phénylurée de l'acide dithiocarbamique.	$C_{12}H_{16}O_2N_4S_2$	139°

	Formule	Fusion
53. Ester N-diméthyl-S-cyanométhyle-amidoxime-*p*.nitrobenzoate de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{16}O_3N_2S_2$	195°
54. Ester N-pipéridyl-S-éthyloïque de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{13}O_2NS_2$	143°
55. Ester N-morpholyl-S-éthyloïque de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{11}O_3NS_2$	162°
56. Ester N-diméthyl-S-α-méthyléthyloïque de l'acide dithiocarbamique.	$C_6H_{11}O_2NS_2$	135°
57. Ester N-diméthyl-S-αα′-méthyléthyloïque de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{13}O_2NS_2$	137°
58. Ester N-diméthyl-S-éthyloïque-ester méthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_6H_{11}O_2NS_2$	48°
59. Ester N-diméthyl-S-éthyloïque-ester éthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{13}O_2NS_2$	60°
60. Ester N-diméthyl-S-éthyloïque-ester propylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{15}O_2NS_2$	44°
61. Ester N-pipéridyl-S-éthyloïque-ester méthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_9H_{15}O_2NS_2$	59°5
62. Ester N-pipéridyl-S-éthyloïque-ester éthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_{10}H_{17}O_2NS_2$	68°
63. Ester N-morpholyl-S-éthyloïque-ester méthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{13}O_3NS_2$	57°
64. Ester N-morpholyl-S-éthyloïque-ester éthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_9H_{15}O_3NS_2$	70°
65. Ester N-diméthyl-S-α-méthyl-éthyloïque-ester méthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{13}O_2NS_2$	Eb : 190°
66. Ester N-diméthyl-S-α-méthyl-éthyloïque-ester éthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{15}O_2NS_2$	Eb : 193°
67. Ester N diméthyl-S-αα′-méthyl-éthyloïque-ester méthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{15}O_2NS_2$	38°5
68 Ester N-diméthyl-S-αα′-méthyl-éthyloïque-ester éthylique de l'acide dithiocarbamique.	$C_9H_{17}O_2NS_2$	59°5
69. Ester N-diméthyl-S-éthyloïque-amide de l'acide dithiocarbamique.	$C_5H_{10}ON_2S_2$	125°

	Formule	Fusion
70. Ester N-diméthyl-S-éthyloïque monométhylamide de l'acide dithiocarbamique.	$C_6H_{12}ON_2S_2$	115°
71. Ester N-diméthyl-S-éthyloïque-monobenzylamide de l'acide dithiocarbamique.	$C_{12}H_{16}ON_2S_2$	112°
72. Ester N-pipéridyl-S-éthyloïque-amide de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{14}ON_2S_2$	143°
73. Ester N-morpholyl-S-éthyloïque-amide de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{12}O_2N_2S_2$	155°
74. Ester N-diméthyl-S-α-méthyl-éthyloïque amide de l'acide dithiocarbamique.	$C_6H_{12}ON_2S_2$	127°
75. Ester N-diméthyl-S-α-méthyl-éthyloïque-monométhylamide de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{14}ON_2S_2$	95°
76. Ester N-diméthyl-S-αα'-méthyléthyloïque-amide de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{14}ON_2S_2$	59°
77. Ester N-diméthyl-S-αα'-méthyl-éthyloïque-monométhylamide de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{16}ON_2S_2$	61°
78. Ester N-diméthyl-S-éthyloïque-hydrazide de l'acide dithiocarbamique.	$C_5H_{11}ON_3S_2$	134°
79. Ester N-diméthyl-S-éthyloïque-phényl-hydrazide de l'acide dithiocarbamique.	$C_{11}H_{15}ON_3S_2$	95°
80. Ester N-diméthyl-S-éthyloïque-hydrazide disubstituée de l'acide dithiocarbamique.	$C_{10}H_{18}O_2N_4S_4$	278°
81. Ester N-diméthyl-S-éthyloïque-acétone-hydrazone de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{15}ONS_2$	159°-160°
82. Ester N-diméthyl-S-éthyloïque-acide-phénylpyruvique-hydrazone de l'acide dithiocarbamique.	$C_{14}H_{17}O_3N_3S_2$	63°
83. Ester N-pipéridyl-S-éthyloïque-hydrazide de l'acide dithiocarbamique.	$C_8H_{15}ON_3S_2$	141°
84. Ester N-pipéridyl-S-éthyloïque-phényl-hydrazide de l'acide dithiocarbamique.	$C_7H_{13}O_2N_3S_2$	185°
85. Ester N-morpholyl-S-éthyloïque-hydrazide de l'acide dithiocarbamique.	$C_{14}H_{19}ON_3S_2$	133°
86. Ester N-morpholyl-S-éthyloïque-phényl-hydrazide de l'acide dithiocarbamique.	$C_{13}H_{17}O_2N_3S_2$	84°

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SULFURE D'ALUMINIUM

Par Jean FLAHAUT

INTRODUCTION

Le sulfure de manganèse possède la propriété de se vaporiser dans le vide vers 1 400° C, en entraînant du carbone (1). L'étude de ce phénomène, faite précédemment (2), nous avait conduit à mettre en évidence les points suivants, que nous présenterons très brièvement :

1° La condensation fractionnée des vapeurs permet de séparer un produit peu volatil formé de sulfure de manganèse pur, vert, d'un produit plus volatil, pulvérulent et noir, constitué d'un mélange intime de sulfure de manganèse et de carbone. Le sulfure n'est pas dissocié, et c'est en se vaporisant qu'il entraîne du carbone à l'état de vapeur. Rappelons que le graphite seul ne commence à se sublimer que vers 2 300° C sous une pression équivalente.

2° La teneur en carbone des vapeurs, ainsi que la proportion du produit plus volatil par rapport au distillat total, augmentent nettement quand la pression diminue.

3° L'action d'un champ électrique continu sur les vapeurs permet de séparer le carbone du sulfure, ce qui nous a fait attribuer au carbone vaporisé un état ionisé.

4° Le produit formé de sulfure de manganèse et de carbone condensés possède des caractères très particuliers qui ne sont pas ceux d'un simple mélange. Le carbone présente des propriétés chimiques partiellement différentes de celle du graphite, et est amorphe aux rayons X. Le graphite subit ainsi, lors de sa vaporisation et de sa condensation, une transformation profonde. C'est le premier exemple où la distillation du carbone ne conduit pas, par condensation, à du graphite, et ceci ne peut être attribué qu'à la présence simultanée de sulfure de manganèse.

Le sulfure de manganèse ne peut être dissous complètement dans ses réactifs habituels, même après une action de plusieurs semaines

Ann. de Chim., 12e série, t. 7 (Septembre-Octobre 1952).

Le résidu insoluble possède cependant le spectre du sulfure pur. La dissimulation de ce dernier est évidemment due à la présence du carbone.

Ces deux séries de faits trouvent ainsi leur origine dans la condensation simultanée des vapeurs de carbone et de sulfure de manganèse.

5° Dans le but d'expliquer cet ensemble de phénomènes particulièrement nets, nous avons pensé que l'entraînement du carbone par les vapeurs de sulfure de manganèse provenait de la superposition de deux phénomènes :

— la dépolymérisation du graphite sous l'action des vapeurs de sulfure de manganèse ;

— la formation d'un azéotrope positif entre les vapeurs de carbone ionisé et celles de sulfure, se traduisant par l'existence d'un dépôt de carbone et de sulfure de manganèse intimement mélangés, et plus volatil que chacun des constituants.

Désirant vérifier ces conclusions, nous avons considéré dans le présent travail le cas d'un composé d'addition du sulfure de manganèse, en l'espèce un sel double formé de SMn et d'un autre sulfure. Ce dernier devait être stable à haute température, posséder une tension de vapeur voisine de celle du sulfure de manganèse et former avec lui une combinaison peu dissociable. Le sulfure d'aluminium S_3Al_2 répondait à ces diverses exigences, et nous avons été amené à étudier, d'une part le sulfure double d'aluminium et de manganèse Al_2S_4Mn et de façon générale les composés de formule Al_2S_4M, d'autre part le sulfure d'aluminium lui-même, auquel est consacrée la majeure partie de ce travail.

L'utilisation de températures élevées a été à la base de nos méthodes de recherches. Nous avons opéré dans le vide pour vaporiser les différents sulfures, sous pression normale d'argon, d'azote ou d'hydrogène sulfuré pour déterminer certaines propriétés et étudier certaines réactions spéciales à ces hautes températures. Nous tenons à exprimer ici notre très vive reconnaissance à M. le Professeur Lebeau, Membre de l'Institut, qui nous a permis de disposer à notre gré des installations du Laboratoire des Hautes températures de la Faculté de Pharmacie, et auprès de qui nous avons toujours trouvé l'accueil le plus bienveillant.

L'étude du sulfure de manganèse nous avait montré la grande importance que présentait un examen aux rayons X mené parallèlement à l'expérimentation. Dans la suite, la chambre de diffraction de rayons X a été l'un de nos principaux instruments de travail. Elle nous a d'abord permis de montrer l'individualité chimique des sulfures doubles Al_2S_4M et de définir les types cristallins auxquels ils se rattachent. Elle a pris enfin une place prépondérante dans l'étude du sulfure d'aluminium S_3Al_2, où nous avons mis en évidence l'existence

de trois variétés polymorphiques de ce corps. L'une α, est stable à la température ordinaire, et se transforme réversiblement par chauffage en la variété γ. La variété $S_3Al_2\beta$ n'apparaît que dans des conditions très spéciales que nous avons précisées.

Le plan de cet exposé sera le suivant :

Un premier chapitre sera consacré à la description de l'appareillage et des techniques utilisés.

Nous présenterons ensuite en quatre chapitres nos recherches sur le sulfure d'aluminium. Le premier sera réservé à la préparation de ce corps : après avoir dégagé les conditions nécessaires à l'obtention d'un produit pur, nous décrirons un certain nombre de réactions et de techniques nouvelles. Dans les deux parties suivantes, nous étudierons successivement les circonstances de formation des trois variétés polymorphiques, puis nous déterminerons leur structure cristalline aux rayons X. Dans le quatrième chapitre seront envisagées diverses propriétés physiques et chimiques entraînant l'usage de températures élevées : vaporisation dans le vide, comportement du sulfure fondu en présence d'azote, d'alumine, de carbure d'aluminium et de silice.

Enfin, dans une dernière partie, nous aborderons l'étude des sulfures doubles Al_2S_4M. Nous décrirons une méthode de préparation générale, et nous l'appliquerons aux dérivés de magnésium, de zinc, de chrome, de manganèse, de fer et de plomb, dont plusieurs sont nouveaux, et pour lesquels nous définirons les systèmes cristallins et quelques propriétés physiques et chimiques. Nous terminerons avec l'étude de la vaporisation dans le vide du sulfure double d'aluminium et de manganèse. Ce corps, comme le sulfure de manganèse, entraîne dans sa vaporisation du carbone, qui se condense sous forme de lamelles cristallines de graphite, donnant aux rayons X des diagrammes de cristal unique.

CHAPITRE PREMIER

MATÉRIEL ET TECHNIQUES UTILISÉS

Nous avons utilisé de façon permanente dans notre étude les « hautes températures ». Nous entendons par ces mots les températures qu'on ne peut atteindre avec les classiques fours de laboratoire à résistance métallique, et dont la réalisation nécessite des installa-

tions spéciales et utilise des méthodes particulières. Suivant les conditions opératoires nous avons employé différents types de fours, que nous nous proposons de présenter tout d'abord, en exposant les techniques suivies.

Chauffes dans le vide. — Nous avons utilisé le four à tube de graphite horizontal, déjà employé par M. Picon, mais dont aucune description n'a été publiée. Le schéma en est donné figure 1, et nous

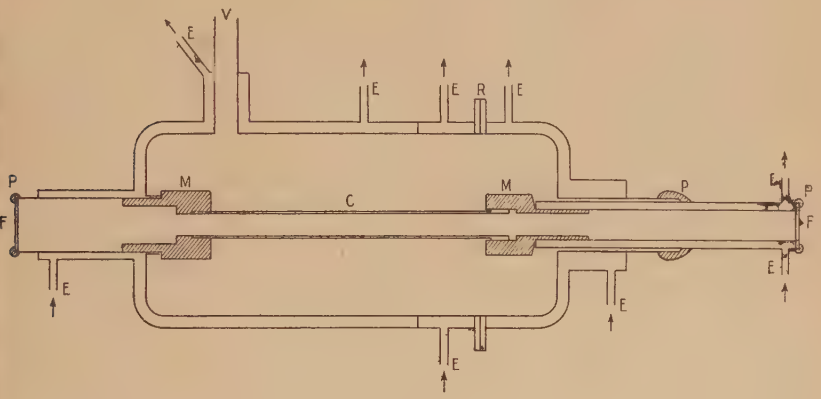


Fig. 1. — Four à vide.

C, tube de chauffe en graphite.
M, manchons de graphite.
R, rodage plat en cuivre.
V, canalisation de vide.
F, fenêtres de visée pour mesures pyrométriques.
P, joints de picéine.
E, circulation d'eau.

signalerons seulement ici ses principales caractéristiques. Construit en cuivre, il possède sur toute sa surface une double paroi où circule un vif courant d'eau assurant une réfrigération énergique. Il est formé de deux parties inégales se réunissant très exactement à l'aide d'un grand rodage plat R, de 145 mm. de diamètre intérieur. Aucun écran ou calorifuge n'entoure le tube de chauffe, ce qui permet d'atteindre facilement à chaud des vides excellents. Les tubes de chauffe que nous avons employés avaient en général un diamètre intérieur de 18 mm., avec des parois de 1,5 mm. et une longueur de 26 cm.

Le vide est réalisé dans l'enceinte du four à l'aide d'une pompe à palettes à double effet, suivie d'une pompe à vapeur de mercure en pyrex, modèle Weiss, également à double effet. Une jauge de Mac Leod permet de mesurer les pressions, depuis 1/10 000 de millimètre de mercure jusqu'à 2 mm. environ. Au delà, nous utilisons un manomètre à mercure de large section pour éviter les effets des ten-

sions superficielles ; les différences de niveau entre les deux colonnes de mercure sont mesurées à l'aide d'un cathétomètre donnant le vingtième de millimètre. La lecture directe des pressions est aussi obtenue à l'aide d'une jauge de Pirani pour des pressions allant de 1/100 de millimètre à 5 mm. de mercure environ. Les valeurs indiquées par cet appareil sont fonction des gaz résiduels, or ceux-ci varient suivant que le four est froid ou en fonctionnement. Si l'on considère dans les deux cas une même pression mesurée à la jauge de Mac Leod, les résultats donnés par celle de Pirani seront différents. Elle permet cependant de suivre facilement les variations de pression, quand le four est en marche à une température donnée, et l'on peut ainsi réaliser aisément des expériences à pression constante, dans le cas où l'usage d'un manomètre à mercure est impossible ($p < 1$ mm.).

Nous avons utilisé ce four à vide dans deux cas très différents, correspondant à des techniques opposées :

1° On chauffe des substances à une température pour laquelle les tensions de vapeur sont négligeables (au maximum 1 250° pour le sulfure d'aluminium). Ceci se présente quand on veut étudier une réaction se produisant à une température peu élevée. La masse réactionnelle est alors simplement placée dans une nacelle de graphite.

2° Quand, au contraire, on désire étudier *la vaporisation* d'une substance, il faut prévoir un dispositif de condensation des vapeurs placé à une extrémité du tube de chauffe, et une nacelle d'où les vapeurs ne peuvent s'échapper que du côté où l'on veut les recueillir.

La nacelle (figure 2) a la forme d'un tube, de 6 cm. de long environ, pénétrant très exactement à frottement doux dans le tube de

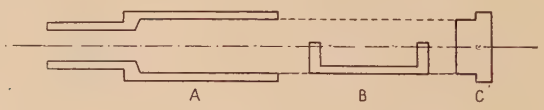


Fig. 2. — Nacelle pour vaporisations.

La petite nacelle B, remplie de la substance à vaporiser, est introduite dans le tube A, que l'on ferme avec le bouchon C.

chauffe, et dont le fond est fermé. La substance à vaporiser est placée à la base de ce tube, que l'on remplit jusqu'en haut de fins granules de graphite, passant entre les tamis 12 et 20. Ces granules ont pour but d'éviter les projections, et de saturer les vapeurs en carbone, le cas échéant. La nacelle ainsi montée est introduite au milieu du tube de chauffe, l'extrémité ouverte vers le dispositif de condensation.

Les vapeurs peuvent être recueillies suivant deux procédés différents, soit en les condensant brusquement sur une paroi froide, soit en les fractionnant le long d'une cheminée où la température varie progressivement. Notre étude du sulfure de manganèse nous a montré l'intérêt de ce dernier procédé, et nous l'utilisons systématiquement.

La paroi froide est réalisée à l'aide du dispositif suivant : dans un tube en cuivre, fermé à une extrémité, de 50 cm. de long et 12 mm. de diamètre extérieur, pénètre un deuxième tube, concentrique et presque aussi long. Les extrémités libres de ces tubes sont en relation avec une circulation d'eau, qui, arrivant par le tube central jusqu'au fond du premier, et repartant dans l'espace annulaire vers l'extérieur, assure un refroidissement énergique. Cet appareil est introduit d'un côté du four de façon à pénétrer de 3 à 4 cm. à l'intérieur du tube de chauffe, et à condenser les vapeurs sur l'extrémité refroidie du tube de cuivre.

La cheminée utilisée pour fractionner les vapeurs est faite d'un tube de graphite de 10 à 12 cm. de long, s'encastrant très exactement à frottement doux à l'intérieur du tube de chauffe de 18 mm. de diamètre, et ayant des parois de 4 mm. d'épaisseur environ. L'augmentation considérable de l'épaisseur des parois du tube de chauffe qui en résulte, diminue fortement la densité de courant, et provoque un abaissement lent et régulier de la température tout le long du dispositif. Le fractionnement des vapeurs est réalisé avec une très grande efficacité : nous le verrons particulièrement lors de la condensation des vapeurs de sulfure double d'aluminium et de manganèse. Pour recueillir facilement le distillat, la cheminée est fendue par construction sur toute sa longueur suivant deux génératrices opposées, et se présente par conséquent sous la forme de deux demi-cylindres identiques.

Chauffes en atmosphère inerte. — Les chauffes sous pression atmosphérique de gaz inerte (vis-à-vis du cuivre) ont été également réalisées dans le four décrit précédemment. L'argon sert, dans les cas où il est nécessaire d'opérer à température très élevée, pour éviter la vaporisation des produits chauffés. Au contraire l'azote, réactif à haute température, permettra de préparer le nitrure d'aluminium.

Chauffes dans l'hydrogène sulfuré. — La réalisation d'un four à hydrogène sulfuré est assez délicate, par suite de la grande réactivité de ce gaz à haute température avec la plupart des substances connues. Nous avons utilisé le four construit par M. Picon et dont la description a déjà été publiée en 1931 (4).

Construit pour travailler dans l'hydrogène sulfuré, il peut évidemment servir pour tout autre gaz. Picon et Cogné (5) ont réalisé avec lui, lors de l'étude des sulfures des métaux des terres rares, de nom-

breuses chauffes à 1 600° C dans l'hydrogène sulfuré et à 2 800° C dans l'azote ou l'hydrogène.

Mesure des températures. — Dans tous ces fours, la température est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique à disparition de filament, modèle Ribaud. La graduation de cet appareil a été vérifiée par comparaison avec un pyromètre étalon, pour toute l'échelle des températures.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DU SULFURE D'ALUMINIUM

A. — Etude bibliographique

Tous les auteurs qui ont étudié le sulfure d'aluminium ont éprouvé des difficultés à préparer un produit pur. « Wir glauben nicht, dass überhaupt schon einmal ein 100 proz. Al_2S_3 dargestellt werden ist » précisent Klemm, Geiersberger et Schaler en 1948 (13). C'est pourquoi l'on trouve de nombreuses références sur sa préparation, alors que celles qui se rapportent à ses propriétés sont plus rares, et divergent d'ailleurs passablement.

On peut répartir les préparations proposées en cinq groupes, et nous les citerons très rapidement.

1° *Combinaison directe des éléments et action de l'hydrogène sulfuré sur l'aluminium.* — Le soufre mis en présence d'aluminium, à température suffisamment élevée, donne du sulfure. On peut opérer en faisant passer les vapeurs de soufre sur le métal (6 à 11), en enflammant le mélange des poudres à l'aide d'un ruban de magnésium (14 et 15), ou, comme l'ont récemment montré Kohlmeyer et Retzlaff (16) en faisant couler du soufre fondu dans un bain d'aluminium liquide. Dans ce dernier cas, l'influence de la température du bain sur la composition du sulfure est très importante : S_3Al_2 se forme seul jusque vers 1 200°. A plus haute température apparaît le sous-sulfure SAl et, à 1 500°, les analyses donnent $S_{1,1}Al$ et $S_{1,2}Al$.

On peut rapprocher du premier procédé l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré sur le métal, indiquée par Mourlot (12) et étudiée par Klemm, Geierberger et Schaler (13).

2° *Action de l'aluminium sur un sulfure métallique.* — La chaleur de formation de S_3Al_2 est très élevée : 124 400 calories d'après

Sabatier (14). On peut en déduire, et l'expérience le confirme, que l'aluminium réagit sur de nombreux sulfures métalliques : sulfure d'argent (17); sulfure de plomb (18); sulfure d'antimoine (12, 14 et 19). Nous reviendrons plus loin sur ce dernier cas.

3° *Réduction et sulfuration de l'alumine.* — Les procédés qui utilisent l'alumine comme matière première furent couverts en général par des brevets, et paraissent avoir été conçus dans un but industriel, à une époque où la fabrication de l'aluminium par électrolyse de l'alumine n'était pas réalisée, et où des procédés purement chimiques étaient recherchés (22). Il semble que les produits ainsi obtenus soient assez fortement souillés d'alumine. Nous rappellerons brièvement les principales méthodes proposées : action du sulfure de carbone (20 à 23, 25); action de l'hydrogène sulfuré (24); action du soufre ou de composés sulfurés en présence de substances carbonées (26 à 28); fusion avec un sulfure alcalin (29) ou alcalino-terreux (30) ou avec un mélange de carbonate de sodium et de soufre (7).

4° *Préparations par précipitation.* — Par suite de la destruction quasi instantanée du sulfure d'aluminium au contact de l'eau, on ne peut l'obtenir par précipitation qu'à partir de sels d'aluminium en solution dans un liquide rigoureusement anhydre. Deux techniques furent proposées : action de l'hydrogène sulfuré sur une solution benzénique de naphthionate d'aluminium (31); action en milieu alcoolique, vers 80°, de chlorure d'aluminium sur un sulfure alcalino-terreux (32).

5° *Préparations diverses.* — Nous citerons pour finir quelques préparations anciennes, partant de sels d'aluminium :

sulfate et phosphate traités par le sulfure de carbone (33);
sulfate réduit par l'hydrogène (34) ou par le soufre (35).

B. — Etude expérimentale de la préparation du sulfure d'aluminium

Nous commencerons par présenter les deux méthodes que nous avons utilisées pour préparer notre matière première. La première, dérivée de celle de Fonzes-Diacon, nous a servi au début de notre travail, et nous a permis d'isoler des cristaux de S_3Al_2. La deuxième, mise au point en second lieu, donne facilement, moyennant quelques précautions, un sulfure très pur.

Nous décrirons ensuite diverses préparations, dont deux sont originales et les autres étudiées avec des moyens nouveaux. Nous nous sommes appliqué à varier le plus possible les conditions de formation du sulfure, et c'est ainsi que nous disposons d'échantillons obtenus

dans des zones très différentes de température, allant de 700° à 1 650°. Nous désirions en effet rechercher s'il n'existait pas des variétés polymorphiques du sulfure d'aluminium, analogues à celles mises en évidence pour le sulfure d'indium S_3In_2 ou le sulfure de gallium S_3Ga_2, décrites par Hahn et Klinger (36 et 37).

Les raisons pour lesquelles il est difficile de préparer un sulfure pur sont multiples. Nous nous proposons d'abord de les analyser.

1° Nous avons vu que les préparations les plus courantes font appel à de l'aluminium métallique. Or celui-ci renferme toujours quelques impuretés, en particulier fer et silicium. Sabatier en 1881 décèle environ 5 o/o de fer, Biltz et Caspari en 1911, 1 o/o de fer et 0,9 o/o de silice. L'aluminium à 99,9 o/o que nous avons utilisé contient moins de 0,5 o/oo de fer. Nous sommes à ce point de vue grandement avantagé par rapport aux anciens auteurs.

Au cours de la préparation du sulfure d'aluminium, le fer et le silicium passent à l'état de sulfures SFe et S_2Si.

2° La réaction $2Al + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow O_3Al_2$ a pour chaleur de formation standard et pour affinité standard de formation des valeurs élevées, respectivement 380 800 et 359 100 calories par mole (38). L'aluminium métallique s'oxyde déjà lentement à l'air dès la température ordinaire, et par conséquent la poudre d'aluminium qui possède une surface considérable pour son volume, renferme une proportion importante d'alumine. Si l'on admet le chiffre de 5 o/o donné par Biltz et Caspari, le sulfure formé en admettant une combinaison totale de l'aluminium libre avec le soufre, contiendra 1,8 o/o d'alumine. On devra donc employer de préférence les préparations utilisant l'aluminium sous forme de lingots (16-18-19), ou préparer extemporanément de la limaille.

D'autre part, la combinaison de l'oxygène avec l'aluminium devient très vive aux températures élevées où se forme le sulfure. L'enceinte contenant le mélange réactionnel doit donc être soigneusement privée d'oxygène : il faut opérer en atmosphère d'hydrogène, d'hydrogène sulfuré ou de soufre, et non d'azote car celui-ci se combine à l'aluminium à haute température.

3° La grande réactivité du sulfure d'aluminium avec l'eau exige l'emploi au cours de la préparation d'une atmosphère parfaitement sèche. La déshydratation de l'hydrogène sulfuré est habituellement réalisée par le chlorure de calcium, les autres desséchants (acide sulfurique, anhydride phosphorique...) devant être rejetés par suite de réactions secondaires. Nous avons pu réaliser une dessiccation totale de l'hydrogène sulfuré en le faisant passer dans un tube rempli de sulfure d'aluminium, porté au rouge sombre sur une grille à analyse. Le sulfure employé dans ce but peut être impur, et on l'obtient

facilement en grande quantité par la méthode de Fonzes-Diacon (14).

Il est un autre point important qui doit présider au choix d'une méthode de préparation. Le sulfure obtenu doit pouvoir se garder et être manipulé sans risques d'altération ; c'est pourquoi on cherchera à l'isoler sous une forme fondue, et non pulvérulente. Ce souci de la conservation du sulfure nous conduira à une technique particulière dans la deuxième méthode que nous proposons, et qui consiste à préparer dans une nacelle la quantité de sulfure juste nécessaire à une utilisation donnée.

4° Enfin tous les auteurs qui ont publié une analyse de sulfure d'aluminium formé à partir du métal ont constaté la présence de métal libre. Cette remarque générale permet de penser que la combinaison soufre-aluminium est difficilement totale dans les zones de température habituellement envisagées.

Première méthode proposée.

Nous avons déterminé les modifications qu'il fallait apporter à une méthode classique pour améliorer au maximum la pureté du produit obtenu. Nous sommes parti du procédé de Fonzes-Diacon (14), qui préparait un sulfure souillé de 10 à 15 o/o d'impuretés (15), en enflammant un mélange en quantités théoriques de poudre d'aluminium et de soufre, à l'aide d'un ruban de magnésium, dans un creuset de terre réfractaire. Les avantages de cette préparation sont :

— sa simplicité ;

— la possibilité de préparer très rapidement des quantités importantes de matière première ;

— la séparation facile de la majeure partie de l'aluminium en excès, qui se présente sous forme de globules fondus ;

— l'obtention d'un sulfure fondu en une masse solide et non pulvérulente, ce qui limite considérablement une altération ultérieure au cours des manipulations.

Nous en avons tiré la technique suivante, réalisée en deux étapes. On obtient d'abord un produit contenant un excès d'aluminium non combiné très finement dispersé dans toute la masse, que l'on élimine ensuite par chauffage dans le vide vers 1 150°.

1° *Technique de préparation de la matière première.* — Nous utilisons du soufre précipité, purifié par cristallisation dans le sulfure de carbone, en léger excès (2 o/o) par rapport aux quantités théoriques. Pour remédier à la présence constante d'alumine dans la poudre d'aluminium, nous préparons extemporanément de la limaille à partir de lingots à 99,9 o/o, qui est passée au tamis 80,

dépoussiérée au tamis 200, et privée de fer à l'aide d'un aimant. La teneur en fer de l'aluminium reste inférieure à 1 o/oo.

Pour éviter la formation de sulfure de silicium, nous employons un creuset et des accessoires en graphite (11). Une mince électrode de carbone, placée dans l'axe de l'appareil, et isolée du couvercle par de l'amiante, s'appuie par son extrémité effilée sur le fond du creuset. En appliquant une différence de potentiel d'une quinzaine de volts entre le creuset et l'électrode, la pointe de celle-ci rougit fortement et provoque rapidement l'inflammation du mélange réactionnel.

L'oxydation de l'aluminium au cours de la réaction par l'air inclus dans la poudre est limitée en chauffant préalablement le creuset déjà chargé vers 130°; le soufre fond et, par refroidissement, le mélange soufre-aluminium se prend en une masse solide. On creuse alors dans son axe un puits étroit où pénètre l'électrode, et l'on coule une petite quantité de soufre dans le mince espace annulaire situé entre cette dernière et les parois du puits. Vaporisé immédiatement avant l'inflammation du mélange par l'échauffement rapide de l'électrode, cet excès de soufre expulse l'air situé dans la partie supérieure du creuset. Quand la réaction du soufre avec l'aluminium s'amorce, il n'y a plus d'air dans le creuset, mais seulement d'épaisses vapeurs de soufre.

La matière première ainsi obtenue est grise, à cassure brillante, ternissant rapidement à l'air. Pour éviter l'altération rapide du sulfure par l'humidité atmosphérique, il est nécessaire de prendre de grandes précautions. Toutes les manipulations doivent être faites dans un courant de gaz carbonique séché sur ponce sulfurique. Dans le but d'éviter l'ouverture répétée d'un même flacon contenant toute notre provision de matière première, nous la répartissons dans de nombreux tubes préalablement remplis de gaz carbonique sec.

La matière première préparée suivant la technique précédente contient environ 3 o/o d'aluminium libre. Celui-ci, très finement dispersé dans le sulfure, lui donne la teinte grise observée. Il y a peu d'alumine (toujours moins de 1 o/o), des traces de silicium (de l'ordre de 1 o/oo, évaluée en silice) et de fer (environ 1 o/oo).

2° *Purification de la matière première. Obtention d'un sulfure cristallisé.* — Après un chauffage de 2 heures à 1 200° C sous une pression voisine du 1/100 de millimètre de Hg, le sulfure primitivement gris est fondu en une masse blanche présentant des inclusions noires, abondantes dans la partie supérieure, rares à la base. Elles sont formées d'une scorie friable que l'on peut très facilement séparer par grattage, dans un courant de gaz carbonique sec.

L'élimination de cette scorie est totale après un chauffage de 6 heures dans les mêmes conditions. Le sulfure restant dans la nacelle est blanc, à surface brillante légèrement irisée, à structure

microcristalline. Il ne renferme plus d'aluminium libre et de silicium, et correspond sensiblement à la formule S_3Al_2 :

	Trouvé	Calculé
S	63,2	64,07 o/o
Al	36,3	35,93 o/o

Cette purification peut s'expliquer par la vaporisation, dans les conditions où nous nous plaçons, de l'aluminium en excès et de S_2Si. D'après la relation de Baur et Brunner (39) :

$$\log p = -\frac{16540}{T} + 9{,}384 \qquad (p \text{ exprimé en millimètres de Hg})$$

la tension de vapeur de l'aluminium est, à 1 473° K, $p = 0{,}019$, pression voisine de celle maintenue dans le four. D'autre part, Klemm, Geiersberger et Schaler (13) ont remarqué qu'un mélange d'aluminium et de S_3Al_2 se vaporise rapidement à 1 300° par suite de la formation du composé SAl_2 qui serait stable seulement en phase vapeur et plus volatil que S_3Al_2. Enfin S_3Si possède une tension de vapeur beaucoup plus élevée et doit s'éliminer plus rapidement.

Lorsque le refroidissement de la masse portée à 1 150° est réalisé très lentement (3 à 4 heures), les microcristaux observés précédemment grossissent, et on peut en isoler des cristaux de 1 à 2 mm. de côté, irrégulièrement taillés, quoique assez souvent tabulaires. Leur couleur est blanc ivoire, mais certains, observés à la loupe binoculaire dans un courant de gaz carbonique sec, paraissent transparents. Tous ces cristaux, composés certainement de cristallites d'orientations parallèles, se comportent aux rayons X comme de véritables monocristaux. Ils nous ont permis de réaliser des diagrammes de cristal tournant et de Laue, et de définir ainsi en toute certitude leur système cristallin.

Deuxième méthode proposée.

L'étude systématique de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'aluminium nous a montré la possibilité de préparer un sulfure parfaitement pur, exempt d'aluminium libre et d'alumine. Rappelons qu'en 1948, Klemm, Geiersberger et Schaler (13) n'ont pu obtenir de résultats satisfaisants par cette méthode : leur sulfure, préparé par chauffage pendant 5 à 6 heures à 600°, puis 12 heures à 1 000°, contient 90 à 94 o/o de S_3Al_2, 6 à 8 o/o d'aluminium et 2 o/o environ d'alumine.

Nous reproduisons dans le tableau I notre étude de la sulfuration à diverses températures. Elle confirme les résultats des auteurs précédents, mais elle montre de plus qu'au-dessus du point de fusion du sulfure (1 100°) la combinaison est totale et assez rapide. Nous pensons que ceci est lié au fait de la fusion, qui modifie la nature des phases en présence. Il est possible aussi qu'au-dessous de la température de fusion, le sulfure formé autour de chaque grain d'aluminium fasse écran et en gêne la sulfuration ultérieure : la fusion fait disparaître cette couche de sulfure et accélère la réaction.

Le produit obtenu à basse température est pulvérulent et gris. A 1 070° il est assez compact, de couleur blanc jaunâtre. Préparé au-dessus de 1 100°, il se présente sous la forme d'une masse fondue boursouflée, à cassure cristalline, présentant de très nombreuses facettes brillantes. Il renferme alors une très petite quantité de carbone qui, à 1 150°, s'accumule à la surface en une fine pellicule noire, en quantités impondérables. A 1 350°, la masse est hétérogène, avec des zones blanc ivoire et des zones grises contenant du carbone : la proportion de cet élément par rapport au sulfure total est de 3,2 o/o. Il provient de la formation transitoire de carbure d'aluminium par action de l'aluminium sur la nacelle de graphite, et qui se sulfure ultérieurement suivant un mode que nous étudierons plus loin.

Il est donc nécessaire, pour obtenir un produit pur, exempt à la fois d'aluminium libre et de carbone, de se placer juste au-dessus du point de fusion du sulfure d'aluminium, c'est-à-dire vers 1 150°. Ces conditions de préparation étant bien déterminées, la technique utilisée doit éviter la formation parasite d'alumine. Elle est caractérisée par :

— l'emploi de blocs d'aluminium bien décapés, et non de grenaille ou de poudre toujours oxydée. Il n'est pas nécessaire d'utiliser de la limaille fraîchement préparée puisque la réaction de sulfuration se produit au-dessus du point de fusion de l'aluminium ;

— la dessiccation totale de l'hydrogène sulfuré, par passage sur des petits blocs de chlorure de calcium fondu, puis sur une colonne de sulfure d'aluminium technique portée au rouge sombre;

— l'emploi d'une quantité d'aluminium conduisant au sulfure juste nécessaire à une manipulation ultérieure bien déterminée, dans la nacelle même qui doit être utilisée alors. Ceci a pour but d'éviter une altération à l'air humide au cours des manipulations; on n'a pas à sortir le sulfure de sa nacelle, ou à le briser à l'air, entre le moment de sa préparation et celui de son utilisation. C'est ainsi que le sulfure destiné à être vaporisé dans le four à vide, est préparé dans une petite nacelle en graphite, pénétrant exactement dans la nacelle de distillation en forme de tube décrite au chapitre premier, et en quantité de 0,5 à 1 g.

Le produit obtenu dans ces conditions est exempt d'aluminium libre et d'alumine. Nous en verrons l'intérêt lors des essais de vapo-

risation dans le vide. L'inconvénient de ce procédé est que les fours à résistance de RNC3 ont à subir un régime de marche qui les met assez rapidement hors d'usage; 6 à 10 préparations sont seulement possibles avec la même résistance.

Tableau I

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'aluminium à diverses températures.

Essais n°	Température	Durée	Poids d'aluminium	Al non combiné	Diagramme rayons X
1	700°	8 heures	—	—	$S_3Al_2\alpha + Al$
2	850	6 »	0,415	24,4 o/o	$S_3Al_2\alpha + Al$
3	1 070	5 »	0,455	4,5 o/o	$S_3Al_2\alpha$
4	1 150	4 »	0,431	0	$S_3Al_2\alpha$
5	1 350	2 »	1,607	0	$S_3Al_2\alpha$

Etude des sulfures obtenus par diverses méthodes.

1° *Action de l'aluminium sur le sulfure d'antimoine* S_3Sb_2. — Nous avons utilisé les deux méthodes suivantes.

Dans la technique de Picon (19), de la stibine est chauffée avec de la grenaille d'aluminium 1 heure à 725°, 1 heure à 750°, puis 15 minutes à 900°, dans un courant d'hydrogène sec. Il est nécessaire de mettre un assez large excès de stibine, et de respecter cette cadence de chauffage, pour limiter la vivacité de la réaction et éviter les projections. La stibine en excès et l'antimoine libéré sont séparés du sulfure d'aluminium formé par vaporisation dans le vide à 1 000°. Le produit obtenu, pulvérulent, jaune clair, correspond sensiblement à la formule S_3Al_2 (S : 63,05 o/o ; Al : 36,60 o/o ; théorie S : 63,95 o/o ; Al : 36,04 o/o).

Fonzes-Diacon (14) signale que le sulfure d'antimoine mélangé à de l'aluminium en poudre en proportions convenables donne, par inflammation à l'aide d'un ruban de magnésium, du sulfure d'aluminium et de l'antimoine métallique. Nous avons utilisé un mélange de 5,39 g. d'aluminium en poudre et de 33,97 g. de stibine. L'inflammation se propage régulièrement dans la masse, et on obtient un sulfure d'aluminium fondu assez impur, particulièrement souillé de S_3Sb_2 et O_3Sb_2, qui lui donnent une légère coloration rougeâtre. L'oxydation par l'air est difficile à éviter, car on ne peut dans ce cas utiliser une atmosphère de soufre comme nous l'avons fait pour la

combinaison directe du soufre à l'aluminium. A la base du creuset se trouve un culot d'antimoine fondu.

2° *Sulfuration de l'alumine* O_3Al_2. — L'hydrogène sulfuré n'agit pas sur l'alumine à température peu élevée. Schumann (24), en 1877, montra que la transformation est partiellement réalisée (3,3 o/o de S_3Al_2) lors d'un chauffage prolongé au rouge.

Nous avons vérifié qu'à 1 150°, l'alumine ne fixe aucune trace de soufre : 0,330 g. d'alumine chauffé 4 heures dans un courant d'hydrogène sulfuré n'a dégagé que 0,1 cm^3 de SH_2 par attaque acide. Nous avons constaté, à l'aide du four à tube de graphite que la sulfuration devient rapide à des températures très élevées, et peut être totale vers 1 600°. Le produit ainsi obtenu a la forme d'un gros globule fondu, de couleur blanc jaunâtre. Le détail des essais est noté dans le tableau II. Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus par Picon lors de la préparation des sulfures des métaux des terres rares par action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes (5). La plus grande partie de l'oxygène est éliminée par chauffage pendant 1 heure vers 1 100°-1 200°, et la transformation est totale si l'on monte ensuite 30 minutes à 1 550°-1 600°. L'oxyde d'yttrium est le plus difficile à sulfurer.

Il résulte de tous ces faits que l'alumine est encore plus stable que les terres rares, comme on pouvait le prévoir.

Tableau II

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'alumine.

Essais	Température	Durée	Prise d'essai	Alumine libre	Rayons X
1	1 150°	4 heures	0,330	100 o/o	—
2	1 550	2 »	1,152 g.	4,7 o/o	$S_3Al_2\alpha$
3	1 650	2 »	1,241 g.	0	$S_3Al_2\alpha$

3° *Sulfuration du carbure d'aluminium.* — Moissan (40) signale que le soufre attaque le carbure au rouge sombre « avec un grand dégagement de chaleur : il se produit en quelques instants du sulfure d'aluminium et des traces de sulfure de carbone. La plus grande partie du carbone reste sous forme de minces lamelles ».

Cette étude n'a, à notre connaissance, jamais été reprise. Nous avons envisagé seulement l'action de l'hydrogène sulfuré. Nous avons fait les essais dont les détails sont reproduits tableau III.

Les produits obtenus à 850° et 960° sont pulvérulents, noirs, homo-

gènes : le carbone est très finement dispersé dans la masse de sulfure. Quand la température est assez élevée pour réaliser la fusion du produit, on observe en général à la surface d'une masse fondue homogène et noire constituée d'un mélange de carbone et de sulfure, des globules de S_3Al_2 pur, exempt de carbone, et de couleur blanc ivoire.

La quantité de carbone mêlé au sulfure est assez élevée (de 7 à 9 o/o environ). Elle est cependant plus faible que le chiffre théorique (10,7 o/o), ce qui traduit une légère sulfuration du carbone par l'hydrogène sulfuré.

TABLEAU III

Action de l'hydrogène sulfuré sur le carbure d'aluminium.

Temp.	Durée	Poids de carbure	Carbure non transf.	Carbone libre	Rayons X	Aspect
850°	6 heures	0,272	14,5 o/o	—	—	Pulvérulent, noir.
960	6 »	0,251	0,6 o/o	6,99 o/o	$S_3Al_2\alpha$	Pulvérulent, noir, homogène.
1 070	4 »	0,269	0	—	$S_3Al_2\alpha$	Fondu, noir, boursouflé.
1 350	2 »	1,278	0	8,81 o/o	$S_3Al_2\alpha$	Fondu noir, avec, en surface, quelques globules de sulfure exempts de carbone.

L'analyse des gaz, formés dans la réaction et recueillis sur une solution de sulfate de cuivre, montre la présence de traces de sulfure de carbone, à côté d'hydrogène pur. Il n'y a pas de carbure d'hydrogène. L'origine de l'hydrogène dans les gaz recueillis est complexe. Il provient d'abord des réactions précédentes, mais aussi de la dissociation partielle de l'hydrogène sulfuré à haute température. On retrouve toujours, en effet, du soufre à la sortie du tube de porcelaine.

Il résulte de ces observations que l'action de l'hydrogène sulfuré sur le carbure d'aluminium peut se représenter par l'ensemble des réactions suivantes :

$$6SH_2 + C_3Al_4 \rightarrow 2S_3Al_2 + 3C + 6H_2$$

et :

$$C + 2SH_2 \rightarrow S_2C + 2H_2$$

cette dernière ne se réalisant que très lentement.

L'analyse des produits obtenus, faite sur la cuve à mercure avec les gaz dégagés par attaque acide, révèle que la sulfuration du carbure

est facilement totale, et plus rapide que celle de l'aluminium métallique. Ce ne peut être cependant une méthode de préparation, par suite de la présence permanente de carbone.

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Moissan dans l'action des vapeurs de soufre sur le carbure d'aluminium, et à ce que l'on sait de l'action de la vapeur d'eau à haute température sur différents carbures, comme par exemple le carbure de calcium (41) : au-dessus du rouge sombre, il ne se forme, à côté de l'oxyde OCa, que du carbone et de l'hydrogène : il n'y a pas d'hydrocarbure.

En résumé, après avoir déterminé les conditions d'une préparation correcte du sulfure d'aluminium, nous avons envisagé dans ce chapitre les diverses réactions suivantes :

— inflammation d'un mélange de soufre et d'aluminium ;

— action de l'hydrogène sulfuré sur l'aluminium dans un large intervalle de température (de 700° à 1 350° C);

— action de l'aluminium sur le sulfure d'antimoine;

— action de l'hydrogène sulfuré sur l'alumine à très haute température (1 550° et 1 650°);

— action de l'hydrogène sulfuré sur le carbure d'aluminium.

Cette étude nous a montré que l'action de l'hydrogène sulfuré à 1 150° sur l'aluminium et à 1 650° sur l'alumine conduit à des produits purs. Nous avons enfin décrit diverses techniques de préparation qui nous ont permis, dans un cas d'isoler des cristaux de sulfure, et dans d'autres, à partir d'une réaction totale, d'éliminer les causes d'altérations accidentelles et de pouvoir disposer d'une matière première sensiblement pure.

CHAPITRE III

POLYMORPHISME DU SULFURE D'ALUMINIUM

Introduction

Les diagrammes de rayons X des échantillons de sulfure d'aluminium, préparés suivant les différentes méthodes décrites précédemment, sont sensiblement identiques. Ils permettent de caractériser une variété bien définie, que nous désignerons par $S_3Al_2\alpha$.

L'étude systématique des spectres révèle cependant de légères différences qui nous ont conduit à caractériser une deuxième variété polymorphique, stable seulement à température élevée. Nous l'appellerons $S_3Al_2\gamma$. Le passage de l'une à l'autre des deux variétés est réversible, si la variation de température est suffisamment lente. Si

le refroidissement est rapide, on peut isoler la variété γ, métastable à la température ordinaire.

La présence de carbure d'aluminium C_3Al_4 dans le sulfure provoque d'autre part une transformation très particulière du système cristallin, aboutissant à une variété $S_3Al_2\beta$. Elle peut se produire par fusion d'un mélange de carbure et de sulfure d'aluminium, ou par vaporisation dans le vide vers 1 400°, les vapeurs se carburant au contact du graphite à haute température. On l'obtient, dans ce dernier cas, cristallisée en fines aiguilles.

En résumé, le sulfure d'aluminium S_3Al_2 possède un polymorphisme que l'on peut schématiser ainsi :

$$S_3Al_2\alpha \rightleftarrows S_3Al_2\gamma \underset{+C_3Al_4}{\rightleftharpoons} S_3Al_2\beta$$
$$T > 1\,000°.$$

Le passage de α à β se fait vraisemblablement par l'intermédiaire de γ, car nous avons vérifié que la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$ est réalisée à 1 000°, température à laquelle la formation de β en présence de carbure commence à se manifester.

Nous allons étudier en détail chacune de ces trois variétés, en indiquant leurs conditions de formation et les propriétés qui leur sont spéciales. L'étude purement cristallographique sera traitée dans le chapitre suivant.

$S_3Al_2\alpha$.

Cette variété est obtenue à partir de chacune des préparations décrites au chapitre II, à condition de réaliser un refroidissement suffisamment lent du produit préparé. Elle apparaît en particulier quelle que soit la température de réaction. Nous l'avons vérifié de 700° à 1 650°. C'est par conséquent la variété fondamentale, et quand par la suite nous parlerons de sulfure d'aluminium, c'est d'elle qu'il s'agira. C'est elle aussi que les chimistes ont certainement isolée jusqu'ici, car le refroidissement est normalement réalisé lentement.

L'action prolongée d'une température élevée (4 heures à 1 550°) en atmosphère d'argon pour éviter la vaporisation du produit, ne provoque aucun changement de structure. De même la vaporisation dans le vide vers 1 450°, conduite de façon à éviter la formation de carbure d'aluminium en limitant au maximum le contact des vapeurs avec le graphite à haute température permet d'obtenir par condensation comme nous le verrons plus loin, un sulfure de ce type.

Nous avons vu que des cristaux de forme généralement tabulaires avaient pu être isolés à la suite d'un refroidissement particulièrement lent de la masse fondue (4 à 6 heures).

La densité de ces cristaux a été mesurée par la méthode du pycno-

mètre, en utilisant comme liquide du tétrachlorure de carbone : $d_4^0 = 2,32$.

L'étude aux rayons X, à l'aide de la méthode du cristal tournant et de Laue permet de conclure, comme nous le montrerons plus loin, à l'existence d'une maille hexagonale de dimension :

$$a = 6,423 \text{ Å}$$
$$c = 17,83 \text{ Å} \qquad \text{d'où} \qquad \frac{c}{a} = 2,775$$

contenant 6 molécules S_3Al_2. La densité calculée est en excellent accord avec la valeur expérimentale $d_c = 2,33$.

$S_3Al_2\gamma$.

Quand le sulfure d'aluminium est fondu dans le four à vide en cuivre, et refroidi assez rapidement (rappelons que ce four, n'ayant pas de calorifuge a une inertie thermique très faible), on observe, sur les diagrammes de poudre, de faibles raies nouvelles. Nous avons longuement cherché la cause de ce phénomène, et nous n'avons pu la déterminer que par une étude systématique des conditions de son apparition.

La comparaison des différents clichés obtenus permet de juger que l'intensité des raies nouvelles n'est pas constante, par rapport à celles de $S_3Al_2\alpha$. Ceci prouve l'existence d'un corps distinct, en proportion variable suivant les cas, mais toujours avec prédominance de $S_3Al_2\alpha$. Nous avons vérifié que ces raies nouvelles ne sont pas imputables à

Tableau IV

Diagrammes de rayons X des différents sulfures étudiés.

Corps possédant le spectre $S_3Al_2\alpha$ pur	Corps ayant des spectres $S_3Al_2\alpha + S_3Al_2\gamma$
Composés préparés par : $SH_2 + Al$ $SH_2 + C_3Al_4$ } dans fours fortement calorifugés $SH_2 + O_3Al_2$ $Al + S_3Sb_2$ (technique de M. Picon) Tous les échantillons refroidis lentement dans le four à vide en cuivre.	Composés obtenus par inflammation d'un mélange de : soufre + aluminium stibine + aluminium quand il y a peu de mélange réactionnel. Tous les échantillons chauffés dans le four à vide en cuivre, et refroidis sans précaution, c'est-à-dire assez rapidement.

une impureté accidentelle du sulfure, telle que l'aluminium libre, l'azoture, le carbure ou l'oxyde d'aluminium. En comparant les conditions d'apparition de ces raies, nous avons été amené à dresser le tableau IV. Il résulte de la construction des appareils utilisés que, dans la première colonne, le refroidissement est lent et dure de 2 à 3 heures, et qu'au contraire, dans tous les cas de la deuxième colonne, le refroidissement s'effectue en quelques minutes. Il est donc logique de penser que les nouvelles raies des diagrammes de rayons X traduisent l'existence d'une structure stable à chaud, pouvant persister à froid lors d'un refroidissement rapide, par trempe.

Nous l'avons démontré par la série d'essais suivants, répétée à plusieurs reprises :

1° On prépare du sulfure d'aluminium par action de l'hydrogène sulfuré sur l'aluminium à 1 150° dans un four bien calorifugé. Le refroidissement a lieu en 2,15 h. et le diagramme est du type α.

2° Ce produit est fondu à 1 150° pendant 5 minutes dans le four à vide en cuivre, non calorifugé. On coupe le courant brusquement et le refroidissement est très rapide. Le spectre est nettement différent des précédents, les raies de $S_3Al_2\alpha$ ont pratiquement disparu, les raies nouvelles se sont affirmées, en même temps que d'autres plus faibles, se précisaient. Nous désignerons par $S_3Al_2\gamma$ la nouvelle variété ainsi isolée.

3° On chauffe à nouveau ce dernier corps dans le vide à 1 000°, dans un four bien calorifugé. Le refroidissement se produit lentement en 2,30 h., et le spectre revient au type α pur.

Notons que, dans cette expérience, il n'est pas nécessaire d'atteindre une telle température. Nous n'avons pas essayé de déterminer le point de transformation.

Remarquons qu'un tel polymorphisme est en général mis en évidence à l'aide d'une chambre de rayons X où l'échantillon est porté à température élevée et bien déterminée. On a pu ainsi montrer que les paramètres variaient en général de façon continue avec la température, et que, de plus, il existe des températures de transformation où le spectre change brusquement.

Dans les conditions où nous nous plaçons, la température à laquelle la variété $S_3Al_2\gamma$ est « figée » est indéterminée. Il est même certain que la trempe, ne se produisant pas instantanément, laisse le système évoluer légèrement au cours du refroidissement. L'échantillon de poudre que nous recueillons est composé en réalité de sulfures $S_3Al_2\gamma$ trempés à des températures légèrement différentes, et ayant par conséquent des mailles de dimensions non absolument identiques. C'est pourquoi les raies de nos diagrammes ne sont pas très fines. Nous ne pouvons prétendre ainsi à une grande précision dans les dimensions de la maille.

Il nous a paru intéressant cependant de faire cette étude sans le secours d'une chambre de rayons X à haute température, car elle illustre la possibilité de tremper le sulfure d'aluminium.

Nous verrons plus loin que le diagramme obtenu est du type corindon. La maille est donc rhomboédrique, de grandeur :

dans la représentation hexagonale :

$$a = 6.47\ \text{Å}$$
$$c = 12{,}27\ \text{Å} \quad \text{avec} \quad \frac{c}{a} = 2{,}67$$

et dans la représentation rhomboédrique :

$$a_r = 6{,}86\ \text{Å}$$
$$\alpha = 56°16'.$$

Si l'on compare ces valeurs avec celles de $S_3Al_2\alpha$, on voit que le paramètre a subit une dilatation, tandis qu'au contraire, il y a contraction le long de l'axe de symétrie principal. La maille s'aplatit et diminue légèrement de volume. Il en résulte une augmentation de la densité, voisine de 1 o/o. La mesure directe nous a donné $d_4^0 = 2{,}36$, la valeur calculée étant $d = 2{,}37$. Nous avions déjà constaté expérimentalement que le sulfure fondu augmentait de volume lors d'un refroidissement lent. Par exemple, quand nous le préparons par action de l'hydrogène sulfuré sur l'aluminium à 1 150°, les nacelles de graphite sont régulièrement fendues dans le sens de leur longueur, ce qui ne peut s'expliquer que par une augmentation de volume du sulfure à l'état solide.

Les propriétés des sulfures α et γ paraissent identiques. Elles sont dominées par leur grande réactivité avec l'eau.

$S_3Al_2\beta$.

Nous traiterons en dernier ce corps, malgré son nom, qui exprime le fait que nous l'avons isolé en second. Il présente en effet des caractères très spéciaux, alors que $S_3Al_2\alpha$ et $S_3Al_2\gamma$ sont beaucoup plus proches l'un de l'autre. Il possède la particularité fondamentale de n'avoir pu être obtenu qu'en présence de carbure d'aluminium C_3Al_4. Deux séries d'essais l'ont mis en évidence :

1° Chauffage à température supérieure à 1 000° d'un mélange de sulfure et de carbure.

2° Vaporisation du sulfure dans le vide, ce qui correspond à la présence de carbure.

Nous les étudierons successivement, et nous serons amené à déve-

lopper ici de façon complète l'étude de la vaporisation et des phénomènes qui l'accompagnent.

I. — CHAUFFAGE D'UN MÉLANGE DE CARBURE ET DE SULFURE D'ALUMINIUM. — Le carbure d'aluminium C_3Al_4, dont la préparation sera présentée au chapitre V, est pulvérisé, passé au tamis 100, et mélangé intimement au sulfure d'aluminium, en opérant dans une atmosphère de gaz carbonique sec. Des mélanges de concentrations différentes sont introduits rapidement dans de petits creusets et chauffés dans le vide. Il est alors nécessaire que la température de l'essai soit inférieure à 1 250°, pour éviter la vaporisation des deux corps. Des essais de chauffage dans une atmosphère d'argon, à température plus élevée nous ont conduit à des résultats identiques.

Chaque mélange est analysé après le chauffage, les proportions de chacun des constituants étant déduites des quantités d'hydrogène sulfuré et de méthane dégagés par attaque à l'aide de l'acide chlorhydrique dilué et froid.

Quand les produits ont été chauffés à une température supérieure à 1 100°, et que la teneur en carbure est inférieure à 25 o/o, on obtient des masses fondues; l'examen des cassures met nettement en évidence leur hétérogénéité. Dans les autres cas, les mélanges ont un aspect fritté.

Pour des teneurs en carbure de l'ordre de 2 à 4 o/o, on voit apparaître sur les diagrammes de poudre, à côté des raies de $S_3Al_2\alpha$ quelques faibles raies nouvelles. Avec des concentrations plus importantes, de 15 o/o environ, seules les raies nouvelles sont visibles, et constituent le spectre caractéristique de $S_3Al_2\beta$. Il y a évidemment dans ce cas de faibles raies de carbure C_3Al_4. Des teneurs plus élevées en carbure n'entraînent plus de modification des spectres, seules leurs intensités relatives varient.

Cette transformation est obtenue en quelques minutes de chauffage au-dessus du point de fusion de $S_3Al_2\alpha$. Il est remarquable qu'elle se produise également entre solides à une température inférieure à 1 100°, à condition de chauffer suffisamment longtemps, 1 heure dans nos essais. Elle devient très lente vers 980°, et ne semble plus se produire vers 950°.

On retrouve ces résultats, en utilisant de l'aluminium métallique au lieu de carbure, à condition de chauffer suffisamment longtemps à température élevée (1 500° en atmosphère d'argon). L'aluminium se carbure alors au contact du graphite de la nacelle. On ne peut réaliser par ce procédé des mélanges riches en carbure, la carburation de l'aluminium étant évidemment malaisée dans ces conditions.

Ces expériences nous ont montré que le passage de la forme α à la forme β est discontinu. On n'observe jamais de spectre intermédiaire, mais seulement la superposition des deux, sans variation dans les dimensions des mailles.

II. — Vaporisation du sulfure d'aluminium. — Ce phénomène n'avait été que peu étudié. En dehors des travaux de Biltz et Caspari (15), qui portent en réalité comme nous le verrons, sur le sulfure de silicium, nous trouvons dans la bibliographie deux références à ce sujet.

Picon (19) a, le premier, vaporisé du sulfure d'aluminium, dans un four à vide à tube de graphite. Les vapeurs condensées sur un tube de cuivre refroidi par un courant d'eau ont une composition un peu différente de celle du produit initial : 40 o/o d'aluminium et 57,5 o/o de soufre au lieu de 36,8 o/o et 62,8 o/o respectivement. Il y a donc une dissociation légère du sulfure au cours de sa vaporisation.

Klemm, Geiersberger et Schaler (13) se sont placés dans des conditions spéciales que nous n'avons pas cherché à reproduire. Ils ont observé qu'un mélange de sulfure d'aluminium et d'aluminium, chauffé à 1 300° dans le vide, se vaporise rapidement. Les vapeurs condensées ont une composition correspondant à la formule SAl_2, alors que les seuls produits identifiables aux rayons X sont S_3Al_2 et aluminium. Les auteurs concluent à l'existence d'un composé SAl_2 stable seulement en phase vapeur.

La vaporisation du sulfure d'aluminium dans le vide est accompagnée de phénomènes complexes que nous présenterons en deux étapes : d'une part l'étude de la carburation des vapeurs au contact du graphite à haute température, d'autre part la formation de la variété $S_3Al_2\beta$.

1° *Carburation des vapeurs.* — Le sulfure d'aluminium se vaporise très lentement vers 1 300°, sous une pression de quelques centièmes de millimètre de mercure, très rapidement à 1 500°, et sous une pression normale d'argon vers 1 800°. Les vapeurs sont condensées à l'aide des dispositifs décrits au chapitre premier. Le distillat contient toujours, mêlées au sulfure, des quantités variables de carbure d'aluminium C_3Al_4. Celui-ci est caractérisé et dosé par le volume de méthane libéré lors d'une attaque par l'acide chlorhydrique dilué. Nous n'avons jamais observé dans ces conditions un dégagement d'hydrogène correspondant à la présence, soit d'aluminium libre, soit d'un sous-sulfure d'aluminium. On observe, par contre, toujours une légère sulfuration des électrodes en cuivre à chaque bout du tube de chauffe, indice d'une décomposition du sulfure au cours de sa vaporisation.

La formation de carbure peut avoir plusieurs causes :

— dissociation à haute température du sulfure, avec libération d'aluminium qui se carbure ensuite au contact du graphite ;

— action directe du graphite sur le sulfure, à l'état de vapeur ou non, avec formation immédiate de carbure d'aluminium ;

— de plus, les impuretés que l'on rencontre le plus souvent dans le sulfure d'aluminium : alumine et aluminium libre, donnent également du carbure dans les conditions où nous nous plaçons.

Pour étudier le comportement du sulfure au cours de sa vaporisation, il est donc nécessaire de partir d'une matière première très pure. Nous avons utilisé dans ce but la deuxième méthode de préparation que nous avons proposée, avec les particularités techniques qu'elle comporte. Notons cependant que la présence d'une très petite quantité d'alumine est difficile à éviter : il s'en forme toujours lors du montage du four.

Nous avons observé, en nous plaçant à la température constante de 1 450°, que la teneur en carbure des vapeurs est sous la dépendance du dispositif utilisé :

a) le sulfure est placé dans une nacelle largement ouverte et les vapeurs vont se condenser directement. Leur contact avec le graphite à haute température est réduit au minimum. On observe que le distillat contient peu de carbure : 2 à 4 o/o suivant les essais;

b) le sulfure est contenu dans une petite nacelle introduite au fond du dispositif de la figure II, que l'on bourre jusqu'à son ouverture de fins granules de graphite. Les vapeurs ne pouvant s'échapper qu'à travers cette colonne de granules sont ainsi au contact, au maximum, avec du carbone à haute température. On observe que le distillat est très riche en carbure, la proportion pouvant atteindre 25 o/o.

Ces essais démontrent que les vapeurs de sulfure d'aluminium se carburent au contact du graphite à haute température, vraisemblablement suivant le schéma :

$$2S_3Al_2 + 6C \rightleftarrows C_3Al_4 + 3S_2C.$$

2° *Etude de la nature du distillat. Isolement de* $S_3Al_2\beta$. — L'aspect des dépôts condensés varie considérablement suivant les deux cas présentés ci-dessus.

Quand il y a moins de 5 à 6 o/o de carbure, le distillat est fondu, s'étale sur la cheminée de condensation, a une surface lisse et grise, est blanc dans sa masse, et possède une dureté particulièrement élevée égale à 7 dans l'échelle de Mohs. Quand il y a plus de 12 à 15 o/o de carbure, le distillat se présente sous forme de très nombreuses aiguilles cristallines, fines, longues souvent de 5 à 6 mm., droites ou légèrement incurvées, non ramifiées, brillantes et paraissant incolores.

Ces cas extrêmes se superposent souvent, et l'on a alors de longues aiguilles se détachant d'une masse cristalline plus ou moins fendue, et d'une grande dureté.

On doit remarquer que les aiguilles elles-mêmes sont faites d'un mélange de carbure et de sulfure d'aluminium, en proportion très variable suivant les cas. Certaines en contiennent 4 o/o, d'autres plus de 25 o/o. Nous avons fait, par exemple, l'analyse suivante sur une

touffe d'aiguilles particulièrement développées, exemptes de produit fondu ou non cristallisé sous cette forme :

Volume gazeux dégagé par action ClH 1/10	5,30 cm³
Volume après traitement par le sulfate de cuivre . .	1,10 »
Contraction après eudiométrie	2,10 »
Contraction après action de la potasse	1,05 »
Oxygène consommé par eudiométrie	2,10 »

On a donc 1,05 cm³ de méthane et 4,20 cm³ d'hydrogène sulfuré, ce qui correspond à un mélange de 19,3 o/o de C_3Al_4 et 80,7 o/o de S_3Al_2.

L'attaque des aiguilles par les acides dilués est d'autant plus longue que la teneur en carbure est plus élevée. Dans le cas ci-dessus, la dissolution n'a été totale qu'au bout de trois semaines ; nous avons vérifié que l'hydrogène sulfuré et le méthane apparaissent simultanément, du début à la fin de l'attaque, en proportion relative sensiblement constante. De plus, quelle que soit leur teneur en carbure, elles résistent remarquablement à l'humidité atmosphérique.

L'étude aux rayons X a permis de préciser ces phénomènes. Les produits contenant moins de 5 à 6 o/o de carbure donnent des spectres du type $S_3Al_2\alpha$. Avec plus de 12 à 15 o/o de carbure, les spectres sont ceux caractéristiques de $S_3Al_2\beta$, avec de faibles raies étrangères. Pour des quantités intermédiaires de carbure, on a un mélange des deux variétés α et β.

Nous retrouvons ainsi des résultats conformes à ceux obtenus par fusion d'un mélange de sulfure et de carbure d'aluminium. Nous sommes devant le même phénomène, mais l'étude en est ici plus instructive, car nous disposons de cristaux.

Les aiguilles cristallines, quand elles contiennent peu de carbure, donnent de très beaux diagrammes de cristal tournant et de Laue, caractéristiques de $S_3Al_2\beta$, et qui nous ont permis de définir en toute certitude la nature et la grandeur de la maille. Nous verrons que celle-ci est hexagonale, de paramètres :

$$a = 3{,}579\ \text{Å} \pm 0{,}004$$

$$c = 5{,}829\ \text{Å} \pm 0{,}007 \qquad \text{avec} \qquad \frac{c}{a} = 1{,}628$$

et nous donnerons plus loin quelques indications sur sa structure.

Ces résultats sont complétés par l'étude des aiguilles riches en carbure. Dans ce cas, le spectre de $S_3Al_2\beta$ s'atténue, et il apparaît, sur la strate o du cliché de cristal tournant, des taches assez nombreuses que nous n'avons pu identifier avec les raies connues du carbure d'aluminium. Leur origine est inexpliquée, mais leur présence montre qu'il y a syncristallisation entre $S_3Al_2\beta$ et une structure non identifiée.

En conclusion :

La formation de $S_3Al_2\beta$ est caractérisée par la présence nécessaire, dans nos essais, de carbure d'aluminium. Les aiguilles cristallines isolées présentent, quand elles sont pauvres en carbure, le spectre pur de $S_3Al_2\beta$. Quand, au contraire, elles contiennent une forte proportion de carbure, on observe un phénomène de syncristallisation entre $S_3Al_2\beta$ et une structure inconnue. On peut alors imaginer que le désordre partiel qui caractérise la structure de $S_3Al_2\beta$ est en rapport avec ces phénomènes très particuliers.

CHAPITRE IV

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES VARIÉTÉS DE SULFURE D'ALUMINIUM

Nous étudierons ici les spectres de diffraction de rayons X des différentes variétés isolées précédemment. Sans faire une étude complète de leur structure, nous tenterons de dégager certaines conclusions relatives à la répartition des atomes dans chaque maille élémentaire. Nous terminerons par une étude comparative de ces trois variétés avec les différentes structures connues du type X_3M_2.

Rappelons qu'aucune étude semblable n'a été faite jusqu'à présent sur le sulfure d'aluminium.

Etude cristallographique de $S_3Al_2\alpha$

1° *Diagrammes de Debye-Scherrer.* — Le dépouillement d'un diagramme de poudre est reproduit au tableau V. Nous avons utilisé le produit préparé par action de l'hydrogène sulfuré à 1 000° sur de la limaille d'aluminium. Nous savons qu'alors la combinaison n'est pas totale, et il y un excès de métal non combiné. Un très fin monocristal d'aluminium métallique s'est trouvé par hasard dans le bâtonnet de sulfure que nous avons préparé. On peut ainsi voir sur le diagramme de très fines taches de cristal tournant d'aluminium, superposées aux raies de poudre du sulfure. En utilisant ces taches pour étalonner notre cliché nous avons pu calculer avec précision les distances interréticulaires des plans cristallins.

Pour déterminer la nature de la maille, nous avons réalisé des diagrammes de monocristaux.

2° *Diagrammes de monocristaux.* — En triant les cristaux obtenus par refroidissement très lent de la masse fondue, nous avons remarqué la présence fréquente de cristaux tabulaires, ne possédant par ailleurs aucune autre régularité géométrique. Une étude ultérieure aux rayons X nous a montré qu'un axe cristallographique important (l'axe sénaire de la maille hexagonale) était perpendiculaire à ces faces parallèles (faces *p*).

Nous avons auparavant recherché un enduit transparent aux rayons X, et protégeant parfaitement le cristal de l'action de l'humidité atmosphérique. Après différents essais, nous avons utilisé le baume du Canada, qui ne diffuse aux rayons X qu'un très leger halo central, et permet la répétition de poses prolongées. Le cristal, fixé à l'extrémité d'un fin bâtonnet de pyrex par une trace de colle, est trempé à plusieurs reprises dans une solution chloroformique de baume du Canada.

Tous les cristaux étudiés n'étaient pas cependant parfaitement cristallisés. Il a fallu de nombreuses tentatives pour trouver un cristal convenable, lequel n'a été orienté de façon satisfaisante qu'à la suite de poses répétées.

Le diagramme de Laue montre nettement une symétrie dihexagonale.

Le diagramme de cristal tournant autour de l'axe de symétrie sénaire met en évidence de nombreuses réflexions qui ne sont pas visibles sur le diagramme de poudre, par suite de leur très faible intensité. La détermination de la grandeur de la maille a été faite suivant la méthode classique, le paramètre a étant évalué à partir des taches de la strate équatoriale, le paramètre c étant déduit de l'écartement de deux strates consécutives. La détermination précise de ces valeurs a été réalisée à l'aide du diagramme de poudre étalonné avec l'aluminium. Les moyennes des valeurs ainsi calculées (tableau V) sont :

$$a = 6{,}423\ \text{Å} \pm 0{,}003$$
$$c = 17{,}83\ \text{Å} \pm 0{,}02.$$

Le rapport $\frac{c}{a}$ vaut donc $2{,}775 \pm 0{,}004$.

Le volume de la maille $V = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2}$ est de 637,0 Å^3. Si l'on admet la présence de 6 molécules S_3Al_2 par maille, la densité calculée est égale à 2,33, en excellent accord avec les mesures directes.

Le volume moléculaire est alors de $\frac{637{,}0}{6} = 106{,}1$ Å^3. Nous en verrons une application dans le chapitre consacré aux sulfures doubles Al_2S_4M.

TABLEAU V

Diagramme de Debye-Scherrer de $S_3Al_2\alpha$.

I	2l lus mm.	2l Al mm.	Cor. mm.	2l corrigés mm.	$\theta\beta$ degrés	d angströms	Indices et paramètres (Å)
3	22,2		0	22,2	8,32	5,30	101
3	25,0		0	25,0	9,37	4,71	102
2	34,1		0	34,1	12,79	3,48	104
5	36,9		0	36,9	13,838	3,213	110 $a = 6,426$
5	39,9		0,1	40,0	15,00	2,970	006 $c = 17,82$
5	42,1		0,1	42,2	15,825	2,819	113
2	44,7		0,1	44,8	16,800	2,660	202
	51,2	51,3	0,1				aluminium 111
4	54,9		0,1	55,0	20,625	2,182	116 $c = 17,84$
2	58,7		0,1	58,8	22,050	2,048	212
5	65,2		0,1	65,3	24,488	1,854	300 $a = 6,424$
1	69,8		0,1	69,9	26,213	1,740	208
5	72,2		0,1	72,3	27,113	1,687	119
1	74,2		0,1	74,3	27,863	1,645	305
3	76,2		0,1	76,3	28,613	1,605	220 $a = 6,421$
4	77,9		0,1	78,0	29,250	1,573	306 $c = 17,83$
3	79,1		0,1	79,2	29,700	1,551	223
1	80,3		0,1	80,4	30,150	1,530	218
	86,7	86,8	0,1				aluminium 220
3	87,8		0,1	87,9	32,963	1,413	226 $c = 17,84$
1	99,1		0,2	99,3	37,238	1,270	318
1	99,8		0,2	100,0	37,500	1,263	322
4	101,3		0,2	101,5	38,063	1,247	229
	104,1	104,3	0,2				aluminium 311
2	104,6		0,2	104,8	39,300	1,214	410 $a = 6,422$
3	107,2		0,2	107,4	40,275	1,189	413
	109,7	110,0	0,3				aluminium 222
3	114,8		0,3	115,1	43,163	1,124	416 $c = 17,83$
4	116,8		0,3	117,1	43,913	1,108	328
3	122,1		0,3	122,4	45,900	1,070	330 $a = 6,422$
4	127,5		0,4	127,9	47,963	1,035	419
3	132,2		0,5	132,7	49,763	1,007	336
2	148,6		0,7	149,3	55,988	0,9273	600 $a = 6,425$
	154,6	155,4	0,8				aluminium 420
1	158,2		0,9	159,1	59,663	0,8906	520 $a = 6,423$
2	159,9		0,9	160,8	60,300	0,8850	606
1	161,6		1,0	162,6	60,975	0,8791	523
3	171,4		?				526
3	187,7		?				529

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $S_3Al_2\beta$

1° *Comparaison avec les diagrammes de* $S_3Al_2\alpha$. — Les clichés de Debye-Scherrer des deux variétés sont très voisins. On y observe une distribution analogue de raies d'intensité comparable, mais avec deux différences fondamentales :

— les distances mesurées $2l$ pour les raies comparables sont plus grandes dans les diagrammes de $S_3Al_2\beta$ que dans ceux de α, ce qui correspond à des distances interréticulaires plus petites ;

— de nombreuses réflexions supplémentaires existent sur les diagrammes de α. Elles sont toujours d'intensité très faible ou faible, excepté les deux premières 101 et 102, d'intensité moyenne.

Les mêmes différences s'observent évidemment sur les diagrammes de monocristaux, mais elles sont ici encore plus caractéristiques. Si l'on compare les diagrammes de cristal tournant autour de l'axe de symétrie sénaire, les strates d'ordre 1 et 2, 4 et 5, 7 et 8 de $S_3Al_2\alpha$ sont absentes dans β : seules se retrouvent ici les taches les plus intenses des strates 0, 3, 6, 9 ... de $S_3Al_2\alpha$. En particulier les strates d'ordre zéro sont identiques en nombre et en intensité relative, au décalage près.

Les diagrammes de Laue sont, par contre, absolument différents et caractéristiques.

2° *Grandeur de la maille.* — La lecture du diagramme de Debye-Scherrer est reproduite au tableau VI. Le corps de référence utilisé pour étalonner le cliché est du chlorure de sodium préalablement mêlé au sulfure dans la proportion du tiers.

Le diagramme de Laue met nettement en évidence une symétrie dihexagonale. Les dimensions de la maille ont été déterminées suivant la méthode générale déjà utilisée pour $S_3Al_2\alpha$. On trouve ainsi :

$$a = 3{,}579\ \mathring{A} \pm 0{,}004$$
$$c = 5{,}829\ \mathring{A} \pm 0{,}007$$

d'où le rapport :

$$\frac{c}{a} = 1{,}628 \pm 0{,}005$$

et le volume réticulaire :

$$V = 64{,}7\ \mathring{A}^3.$$

La densité calculée en admettant une molécule S_3Al_2 par maille : $d = 3{,}83$, est très nettement supérieure à la densité mesurée, qui varie de 2,47 à 2,51 suivant les échantillons étudiés. Pour mettre en accord les densités, il faut envisager qu'un nombre fractionnaire de molécule S_3Al_2 occupe chaque maille.

Ces derniers faits nous ont conduit à envisager une autre représentation, reposant sur la grande analogie existant entre les diagrammes des deux variétés α et β. En effet, il est possible d'attribuer aux taches de la strate équatoriale de $S_3Al_2\beta$ les mêmes indices qu'à celles de $S_3Al_2\alpha$: nous obtenons ainsi une maille trois fois plus grande, construite sur des axes, situés dans le plan de base, à 30° des

TABLEAU VI

Diagramme de poudre de $S_3Al_2\beta$.

Int.	2l lus. mm.	2l ClNa	cor. mm.	2l corrigés mm.	$\theta\beta$ degrés	d angströms	Indices et paramètres (Å)
	36,4	36,5	0,1				chlorure de sodium 111
5	38,2		0,1	38,3	14,363	3,099	100 $a = 3,578$
5	40,7		0,1	40,8	15,300	2,913	002 $c = 5,826$
	42,2	42,3	0,1				chlorure de sodium 200
5	43,4		0,1	43,5	16,313	2,737	101
4	56,5		0,1	56,6	21,225	2,123	102 $c = 5,827$
	60,5	60,6	0,1				chlorure de sodium 220
5	67,7		0,1	67,8	25,425	1,710	110 $a = 3,581$
5	74,1		0,1	74,2	27,825	1,647	103
	75,2	75,3	0,1				chlorure de sodium 222
2	79,2		0,1	79,3	29,738	1,550	200 $a = 3,578$
5	80,6		0,1	80,7	30,263	1,525	112 $c = 5,830$
2	82,2		0,1	82,3	30,863	1,499	201
1	84,7		0,1	84,8	31,800	1,459	004 $c = 5,834$
	88,1	88,2	0,1				chlorure de sodium 400
2	91,0		0,1	91,1	34,163	1,369	202 $c = 5,836$
	100,2	100,4	0,2				chlorure de sodium 420
4	104,7		0,2	104,9	39,338	1,213	203
2	109,2		0,3	109,5	41,063	1,170	120
	111,7	112,0	0,3				chlorure de sodium 422
3	111,7		0,3	112,0	42,000	1,149	121
4	119,1		0,3	119,4	44,745	1,091	122 et 105
2	127,8		0,3	128,1	48,038	1,034	300 $a = 3,581$
5	132,9		0,4	132,4	49,650	1,009	123
	134,5	134,9	0,4				chlorure de sodium 440
2	139,0		0,4	139,4	52,275	0,9718	302 et 006 $c = 5,831$
	146,2	146,7	0,5				chlorure de sodium 600 et 442
2	147,7		0,5	148,2	55,575	0,9319	205
	157,4		0,6	158,0	59,250	0,8944	220 $a = 3,578$
	158,7	159,3	0,6				chlorure de sodium 620
	168,4		0,7	168,1	63,038	0,8596	130 $a = 3,579$
	170,0		0,8	170,8	64,050	0,8549	222
			?				131
			?				132

premiers. Cette transformation est caractérisée par la notation H. Les nouveaux paramètres sont alors :

$$a = a\sqrt{3} = 6,200 \text{ Å} \pm 0,007$$
$$c = 5,829 \text{ Å} \pm 0,007$$

avec :

$$\frac{c}{a} = 0,940.$$

Le volume réticulaire $V = 194{,}0$ Å^3 conduit à la densité $d = 2{,}55$ pour 2 molécules S_3Al_2 par maille, assez voisine des données expérimentales. Cependant la lecture attentive des clichés ne met en évidence aucune réflexion autorisant cette transformation. Si nous nous en tenons à la stricte interprétation des diagrammes obtenus, nous devons conserver la première représentation, avec un nombre fractionnaire de molécule S_3Al_2 dans la maille. Ce nombre est $\frac{2}{3}$, puisque 2 molécules S_3Al_2 dans une maille trois fois plus grande assurent une densité correcte.

3° *Etude de la structure.* — Le diagramme de Laue montre une symétrie dihexagonale : on y relève deux séries de trois plans de symétrie, à 30° les uns des autres.

Nous avons réalisé une série de clichés où le cristal oscillait autour de son axe sénaire, d'une amplitude totale de 20°. On déduit des extinctions observées les éléments de symétrie $C\frac{6}{m}cm$.

Il nous est possible d'aller plus loin dans cette étude, à la suite des observations suivantes. Il est, en effet, très remarquable que des corps tels que le nitrure d'aluminium NAl, appartenant au type cristallographique de la wurtzite, fournissent des diagrammes très voisins de ceux de $S_3Al_2\beta$. Les raies des diagrammes de poudre et les taches des diagrammes de cristal tournant sont tout à fait comparables en nombre, position et intensité relatives.

La maille de la wurtzite contient deux molécules SZn, soit deux atomes S et deux atomes Zn. Chaque élément est disposé suivant un réseau hexagonal compact, les deux réseaux identiques étant décalés l'un par rapport à l'autre le long de l'axe sénaire, d'une longueur a très voisine de $\frac{3c}{8}$.

La maille de $S_3Al_2\beta$ renferme seulement les $\frac{2}{3}$ d'une molécule S_3Al_2 soit 2 atomes S et $\frac{4}{3} = 1{,}33$ atome Al.

Par conséquent, si l'on compare ces deux cas, les atomes de métalloïde sont en nombre égal, mais il y a un déficit d'atomes métalliques dans $S_3Al_2\beta$. On peut d'abord en conclure que les atomes de soufre ont la même répartition dans les deux cas : ils forment un réseau hexagonal compact.

Pour les atomes d'aluminium trois possibilités peuvent se présenter :

a) ils sont disposés suivant un réseau hexagonal compact, certaines places étant périodiquement inoccupées, de telle façon que deux places soient vacantes par groupe de trois mailles ;

b) ils sont placés aux nœuds d'un réseau hexagonal compact comme dans la wurtzite, mais sans organisation périodique, de telle façon que statistiquement il y ait 1,33 atome Al pour deux places du réseau ;

c) les atomes métalliques s'insèrent sans aucun ordre dans les lacunes du réseau hexagonal compact du soufre.

La première possibilité doit se traduire par l'apparition de nombreuses raies nouvelles, en rapport avec une périodicité plus grande.

Dans la deuxième possibilité, la contribution des atomes métalliques au phénomène de diffraction est uniformément affaiblie par rapport à ce que donnerait un réseau complètement rempli. Tout se passe comme si on avait un réseau hexagonal compact d'un élément de nombre atomique $10 \times \frac{1,33}{2} = 6,66$, 10 étant le nombre atomique de Al^{+++}.

Dans la troisième possibilité, les atomes d'aluminium ne sont plus disposés suivant un réseau régulier, et ne se trouvent plus comme précédemment dans des plans parallèles aux bases, à la distance de $\frac{3}{8}c$ ou de $\frac{7}{8}c$. Ne présentant plus de périodicité, ils ne peuvent donner lieu à des phénomènes de diffraction, et le diagramme observé proviendrait seulement du réseau hexagonal du soufre. L'étude des intensités des raies *oo l* permet d'éliminer cette hypothèse, et de confirmer la seconde, ainsi qu'il ressort du tableau suivant :

Indices	$S_3Al_2\beta$ (sur cristal tournant)	Corps AB type wurtzite	Élément hexagonal compact
001	0	0	0
002	5	5	5
003	0	0	0
004	1	1	4
005	0	0	0
006	2	3	3

En résumé, la variété $S_3Al_2\beta$ possède une maille hexagonale contenant $\frac{2}{3}$ de molécule S_3Al_2. Les atomes de soufre forment un réseau hexagonal compact. Ceux d'aluminium sont répartis sur un réseau identique, mais sont en nombre insuffisant pour occuper toutes les places possibles : il y a donc des « trous » dans le réseau hexagonal compact des atomes d'aluminium, à raison de 1 pour 3 places possibles, et ceux-ci sont répartis au hasard.

Etude cristallographique de $S_3Al_2\gamma$

L'étude de différents échantillons de sulfure d'aluminium met en évidence l'apparition d'un nouveau spectre, superposé à celui de $S_3Al_2\alpha$ précédemment décrit. L'intensité relative de ces deux spectres varie suivant les cas considérés, et on n'observe pas de diagrammes dans lesquels les raies présentent des positions intermédiaires. Ce nouveau spectre est donc bien distinct et ne peut être attribué qu'à une nouvelle variété, que nous avons désignée par $S_3Al_2\gamma$ quand nous avons étudié ses conditions de formation.

En comparant les diagrammes de $S_3Al_2\alpha$ et de $S_3Al_2\gamma$, on observe que les raies intenses de α se retrouvent dans γ, en des positions souvent très voisines. Seule, la raie 006, intense dans $S_3Al_2\alpha$, semble disparaître complètement. Si l'on attribue les mêmes indices à ces raies comparables, on aboutit aux données du tableau VII, définissant une maille de grandeur, dans la représentation hexagonale :

$$a = 6{,}47\ \text{Å} \pm 0{,}01$$
$$c = 17{,}27\ \text{Å} \pm 0{,}06 \qquad \text{avec} \qquad \frac{c}{a} = 2{,}67\ .$$

Des plus, les indices ainsi définis, et également les intensités des raies, sont compatibles avec une structure du type corindon. Nous admettrons donc que la variété $S_3Al_2\gamma$ est rhomboédrique, et a pour paramètres :

$$a_r = 6{,}86\ \text{Å}$$
$$\alpha = 56°16'.$$

Tableau VII

Diagramme de poudre de $S_3Al_2\gamma$.

Int.	2l corrigés mm.	θ_B (degrés)	d (angströms)	Indices	et paramètres (Å)
3	25,1	9,41	4,70	102	
3	34,6	12,98	3,42	104	
5	36,7	13,76	3,23	110	$a = 6{,}46$
5	42,2	15,83	2,82	113	
3	44,7	16,76	2,66	202	
4	55,8	20,93	2,15	116	
3	60,2	22,58	2,00	108	
5	64,7	24,26	1,870	300	$a = 6{,}48$
3	74,2	27,83	1,647	119	
3	75,5	28,31	1,621	220	$a = 6{,}482$ Å
4	78,4	29,40	1,566	306	
3	81,7	30,64	1,508	218	

On sait que dans le corindon, les atomes O sont disposés à peu près suivant un réseau hexagonal compact, et chaque atome Al est entouré par 6 atomes O sensiblement équidistants. Les distances interatomiques sont en accord avec une structure ionique.

Remarquons enfin que les raies observées dans ce cas sont en général assez floues, et que seules sont nettement visibles celles voisines du centre du diagramme. Nous en avons exposé les raisons au chapitre III. Nous ne pouvons pour cette raison évaluer avec précision les distances interréticulaires, et c'est pourquoi le paramètre c a été calculé à partir du rapport $\frac{c}{a}$ déterminé à l'aide des abaques de Hull.

Comparaison entre les trois variétés

Nous avons montré, au cours des paragraphes précédents, les grandes analogies existant entre les trois variétés de sulfure d'aluminium dans les phénomènes de diffraction des rayons X. Ceci est en rapport avec des analogies structurales que nous allons essayer de dégager.

1° *Comparaison de* $S_3Al_2\alpha$ *et* $S_3Al_2\beta$. — Nous avons vu qu'il était logique d'attribuer aux atomes de soufre de la variété β une distribution suivant un réseau hexagonal compact. Le fait que toutes les raies de cette variété se retrouvent dans $S_3Al_2\alpha$ avec des positions et des intensités relatives comparables, doit faire attribuer aux atomes de soufre la même disposition dans les deux cas.

De plus, $S_3Al_2\alpha$ possède, à côté de ces raies caractéristiques, de nombreuses raies en général faibles ou très faibles, non visibles dans β. L'existence de ces raies est la conséquence d'une périodicité nouvelle et beaucoup plus grande, liée à une répartition périodique de grande amplitude des atomes d'aluminium. Effectivement, dans la maille très petite de β les atomes d'aluminium sont disposés sans ordre sur un réseau hexagonal compact. Dans $S_3Al_2\alpha$, l'ordre apparaît et la maille est sensiblement neuf fois plus grande.

2° *Comparaison de* $S_3Al_2\alpha$ *et* $S_3Al_2\gamma$. — L'existence de la transformation réversible $S_3Al_2\alpha \rightleftarrows S_3Al_2\gamma$ par simple chauffage doit faire attribuer aux atomes des dispositions voisines. On sait qu'en effet les atomes de métalloïde ont, dans le corindon, une organisation très peu différente, étant légèrement décalés par rapport à l'empilage hexagonal compact idéal. Une semblable correspondance doit exister pour les atomes d'aluminium dans les deux cas. Une étude complète des intensités des raies permettrait de la préciser.

3° *Dimension des ions.* — Connaissant la disposition des atomes dans la maille, on peut déterminer les distances entre deux particules

voisines, et connaître leur dimension, en admettant qu'ils sont en contact.

On trouve ainsi pour $S_3Al_2\alpha$, où les atomes de soufre sont disposés suivant un réseau hexagonal compact, que les dimensions sont en accord avec les valeurs habituellement admises pour une structure ionique. Suivant l'axe sénaire, on a $S^{--} = 1{,}85$ Å, suivant le côté de l'hexagone $S^{--} = 1{,}82$ Å, alors que la valeur normale est de 1,84 Å. Ces résultats montrent l'existence d'une légère polarisabilité de l'ion. $S_3Al_2\gamma$ possède également une structure ionique, comme tous les composés cristallisant dans le type corindon.

Dans un réseau hexagonal compact idéal, fait d'un empilement d'atomes sphériques, le rapport $\frac{c}{a}$ des axes est égal à 1,633. Nous avons vu que la valeur calculée pour $S_3Al_2\beta$ était de $1{,}628 \pm 0{,}005$, très voisine de la théorie. Les atomes de soufre sont donc ici sensiblement sphériques, et leur rayon est de 1,79 Å.

Comparaison avec différents corps de formules X_3M_2.

La comparaison des résultats précédents avec les structures connues de différents corps de formule générale X_3M_2 met en évidence certaines analogies remarquables :

1° L'alumine, comme le sulfure d'aluminium, possède une variété stable à chaud, le corindon ou $O_3Al_2\alpha$, qui cristallise dans le système rhomboédrique.

2° Hahn et Klinger (42) ont décrit deux variétés de sulfure de gallium S_3Ga_2. L'une, α, stable à basse température est cubique, et son diagramme de poudre et du type blende. Elle contient $\frac{4}{3}$ de molécule S_3Ga_2 par maille, soit 4S et 2,66 Ga. L'autre, $S_3Ga_2\beta$, est hexagonale et possède un diagramme de poudre du type wurtzite. Elle contient $\frac{2}{3}$ de molécule S_3Ga_2 par maille, soit 2S et 1,33 Ga.

Les mêmes auteurs (43) ont récemment mis en évidence deux variétés de sulfure d'indium S_3In_2. L'une, α, stable à basse température, est cubique et son diagramme de poudre est très voisin du type blende. Elle possède $\frac{4}{3}$ de molécule S_3In_2 par maille. L'autre β, formée irréversiblement par chauffage au-dessus de 300° C, est cubique et son diagramme de poudre est du type spinelle. Elle est donc analogue à l'alumine γ décrite par Verwey (44) et contient $\frac{32}{3}$ de molécules X_3M_2 soit 32 atomes X et $\frac{64}{3} = 21{,}33$ atomes M. Dans la maille d'une spi-

nelle, qui contient 8 molécules O_4MR_2, on a également 32 atomes de métalloïde, mais $8 + 16 = 24$ atomes métalliques M et R. Les atomes d'oxygène ont donc même distribution dans les deux cas, mais il y a un déficit d'atomes métalliques. Verwey a montré que l'on pouvait envisager que les 21,33 cations étaient distribués statistiquement sur les 24 places possibles du réseau.

Ces derniers cas montrent que l'existence de mailles à nombre fractionnaire de molécule n'est pas exceptionnelle chez les composés de formule X_3M_2, et que d'autre part le type que nous avons décrit pour $S_3Al_2\beta$ était déjà connu pour $S_3Ga_2\beta$. Remarquons enfin que, contrairement aux exemples ci-dessus qui ont été étudiés sur des diagrammes de poudre, nous avons pu effectuer des diagrammes de monocristaux qui nous ont permis de confirmer et de préciser les résultats précédents.

CHAPITRE V

QUELQUES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU SULFURE D'ALUMINIUM A HAUTE TEMPÉRATURE

Nous envisagerons successivement l'action de l'azote sur le sulfure d'aluminium, l'influence de la présence d'alumine et la formation de sulfure de silicium à partir de la silice. Le rôle du carbure d'aluminium a été étudié précédemment et nous ne rapporterons ici que les détails concernant sa préparation.

Action de l'azote à haute température. — D'après Kaiser (45) le nitrure d'aluminium réagit vers 700° avec l'hydrogène sulfuré, en fournissant du sulfure d'aluminium. Cependant Fichter et Sprengel (46) n'ont pu fixer que de très faibles quantités de soufre en prolongeant cette expérience 7 heures à 800°.

Inversement Kaiser (45) a obtenu un fort dégagement de soufre et la formation de nitrure d'aluminium par action d'un courant d'azote sur le sulfure d'aluminium vers 500° à 700°. L'étude de cette réaction nous a conduit à des conclusions également en désaccord avec ces derniers résultats.

Nous avons utilisé le dispositif décrit au chapitre premier pour les chauffes dans l'azote. A la sortie du four les gaz passaient de plus dans un condenseur à neige carbonique pour recueillir, le cas échéant, les produits volatils condensables résultant de la réaction, Nous avons fait, à partir de 1 430° quatre essais espacés d'environ 100°, dont le détail est reproduit au tableau VIII. La fixation d'azote est pratiquement nulle à 1 430°. A partir de 1 540° on observe de fines aiguilles brillantes et droites de nitrure fixées sur le pourtour

de la nacelle. Cette formation provient vraisemblablement de l'existence à ces températures, d'une tension de vapeur non négligeable du sulfure, permettant la réaction en phase vapeur avec l'azote. Au bout de 2 heures de chauffage à 1 750° la transformation n'est encore que partielle.

TABLEAU VIII

Action de l'azote sur le sulfure d'aluminium.

Température	Durée	Prise d'essai	Variation de poids	o/o NAl
1 430°	1 h. 30	1,648 g.	— 0,6 o/o	0,8 o/o
1 540°	2 h.	1,545 g.	— 3,6 o/o	5,1 o/o
1 650°	2 h.	1,983 g.	— 10,4 o/o	14,0 o/o
1 750°	2 h.	1,496 g.	— 24,6 o/o	39,2 o/o

A 1 650° et à 1 750°, nous avons observé la formation dans le condenseur d'un léger dépôt blanc, bien cristallisé en fines étoiles dans le second cas et se sublimant à la température ordinaire. La trop faible quantité de ce produit ne nous a pas permis d'en entreprendre l'étude.

Alumine et sulfure d'aluminium. — Nous avons vu qu'il est difficile de manipuler du sulfure d'aluminium, sans le souiller d'alumine au contact de l'humidité atmosphérique. Il est par conséquent important de savoir si cette impureté fréquente n'est pas à l'origine de modifications des propriétés physiques et chimiques du sulfure.

Nous rappellerons pour commencer un travail de Biltz et Caspari (15) sur les points de fusion des mélanges d'alumine et de sulfure d'aluminium.

Teneur en S_3Al_2	Point de solidification commençante	Point de solidification finissante
92 o/o	1 070°	
89,5	1 044	951°
82,2	1 021	928
80,9	1 016	900
73,0	997	

En extrapolant ces valeurs pour une teneur nulle en alumine, les auteurs ont trouvé 1 095° pour point de fusion de S_3Al_2 et, à la suite de ces travaux, on a admis de façon générale 1 100° C.

Nous nous sommes borné à étudier l'influence, sur les spectres du

sulfure, de quantités plus ou moins importantes d'alumine. Les mélanges ont été préparés de deux façons différentes :

a) Du sulfure d'aluminium est mélangé intimement à de l'alumine en proportion connue. On chauffe à 1 150° pendant 5 à 10 minutes et l'on refroidit rapidement.

b) On prépare du sulfure d'aluminium par action de l'hydrogène sulfuré sur de l'aluminium à 1 150° en présence d'une quantité connue de poudre d'alumine. Le refroidissement de la masse se produit lentement.

Dans les deux cas, on n'observe aucun autre spectre que ceux de $S_3Al_2\alpha$ (ou $\alpha + \gamma$) et de $O_3Al_2\alpha$. Suivant la teneur en alumine, qui est restée inférieure à 30 o/o dans nos essais, ces deux spectres ont évidemment des intensités relatives différentes.

Ces deux séries de préparations correspondent de plus, suivant la remarque générale que nous avons faite, aux conditions de formation de $S_3Al_2\gamma$ (préparation *a*) et de $S_3Al_2\alpha$ (préparation *b*). Nous le vérifions ici encore, malgré la présence d'alumine. Ces essais nous ont permis de montrer, alors que nous cherchions à expliquer l'origine encore inconnue des spectres γ, que l'alumine était étrangère à cette modification.

Carbure d'aluminium et sulfure d'aluminium. — Par combinaison directe des éléments, le carbure se forme déjà lentement vers 800° et rapidement à 1 400°. Nous l'avons préparé en chauffant de la limaille d'aluminium avec du graphite en poudre, soit vers 1 500° en atmosphère d'argon dans le four à résistance, soit vers 1 600° dans le four à induction. Dans le premier cas, la poudre jaune obtenue était surmontée de nombreuses aiguilles cristallines brillantes de carbure.

Remarquons qu'il était également possible de préparer ce corps, en présence de S_3Al_2, en chauffant suffisamment longtemps le sulfure additionné de fine limaille d'aluminium dans une nacelle de graphite. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pu étudier l'action de l'aluminium métallique sur le sulfure S_3Al_2, aux températures où, d'après Kohlmeyer et Retzlaff (47) se forme le sous-sulfure SAl, soit vers 1 500° C.

La sulfuration du carbure d'aluminium par l'hydrogène sulfuré a été étudiée en détail au chapitre II, et nous avons montré le rôle fondamental de ce composé dans la transformation polymorphique $S_3Al_2\alpha \rightarrow S_3Al_2\beta$ au chapitre III.

Silice et sulfure d'aluminium. — Biltz et Caspari (15) ont décrit la méthode suivante de purification du sulfure d'aluminium : un sulfure impur, placé dans une nacelle de porcelaine, est vaporisé à 1 100°-1 250° dans un tube de porcelaine où l'on entretient le vide. Les vapeurs, condensées sur les extrémités froides du tube sont consti-

tuées essentiellement d'un produit analogue à de l'amiante, de densité 2,02 et correspondant à la formule S_3Al_2.

Nous avons repris ces expériences et nous avons constaté la formation d'un dépôt identique à celui décrit par ces auteurs, à condition d'utiliser une nacelle de porcelaine. Dans une nacelle de graphite, la vaporisation est pratiquement nulle au-dessous de 1 300° sous une pression voisine de 1/100 de millimètre de mercure. Effectivement le distillat obtenu n'est pas du sulfure d'aluminium, mais du sulfure de silicium S_2Si provenant de l'attaque de la porcelaine par S_3Al_2 fondu. Une note de Biltz (48), publiée en 1925, et qui nous avait d'abord échappé, rétablissait d'ailleurs les faits.

Nos essais nous ont montré que le chauffage à 1 200° dans le vide d'un mélange de poudre de quartz et de sulfure d'aluminium, même impur (la présence d'alumine et d'aluminium libre ne gêne pas), donne rapidement un distillat de S_2Si blanc. La masse bouillonne fortement et il y a souvent des projections. La réaction n'est d'ailleurs pas quantitative, il se forme toujours un peu de SSi brun jaunâtre qui, plus volatil, est facilement séparé. Dès le point de fusion du sulfure d'aluminium, c'est-à-dire dès 1 100°, la combinaison se manifeste déjà, mais plus lentement.

La réaction :

$$2S_3Al_2 + 3SiO_2 \rightarrow 3S_2Si + 2O_3Al_2$$

est parallèle à celle réalisée industriellement pour préparer le silicium par aluminothermie, et le sulfure d'aluminium réduit, comme le métal lui-même, de nombreux oxydes métalliques, avec production des sulfures correspondants. Ces sulfures ne peuvent être isolés facilement que si leur tension de vapeur est différente de celles de l'alumine et de S_3Al_2. Tiede et Thimann (49) ont proposé ces réactions comme méthode de préparation de S_2Si et du sulfure de bore S_3B_2 et ont signalé qu'il était également possible de séparer les sulfures de zinc et de plomb.

CHAPITRE VI

COMBINAISONS DU SULFURE D'ALUMINIUM AVEC LES SULFURES MÉTALLIQUES

L'alumine se combine facilement à de nombreux oxydes, par simple fusion du mélange, en formant des aluminates. De même le sulfure d'aluminium s'unit aux sulfures métalliques en donnant des combinaisons définies à propriétés caractéristiques. Ces composés ont été en général appelés thioaluminates, ou sulphoaluminates dans

la littérature anglaise. Cependant, si l'on s'en tient aux règles internationales relatives à la nomenclature des composés minéraux parues en 1940, il serait préférable de les désigner sous le nom de « sulfure d'aluminium et de manganèse », par exemple.

Travaux précédents. — Ces sulfures doubles sont peu connus. Leur existence a été signalée la première fois par Sainte-Claire Deville en 1856 (50), qui prépara un dérivé de potassium. Plusieurs brevets furent pris quarante ans plus tard, consacrés à leur préparation. Ainsi Jeannigen (51) décrit l'obtention des composés $S_3Al_2.3SNa_2$, $S_3Al_2.3SK_2$ et des sulfures doubles des métaux alcalino-terreux, de formule générale $S_3Al_2.SM$, par fusion d'un mélange d'alumine et de carbonate dans une atmosphère de sulfure de carbone. Peniakoff (52) chauffe un mélange de sulfate d'aluminium avec un sulfure (alcalin, alcalino-terreux, SMn ou SZn) en évitant autant que possible la présence d'humidité, avec ou sans soufre, ce dernier cas étant moins avantageux. Les réactions s'effectueraient suivant les équations :

$$(SO_4)_3Al_2 + 6SM = S_3Al_2.3SM + 3SO_4M$$
$$(SO_4)_3Al_2 + 3SM + S = S_3Al_2.3SM + 6SO^2.$$

Dans un autre brevet le même auteur prépare des composés de formule $S_3Al_2SM_2$ en chauffant un mélange d'alumine avec le sulfate ou le phosphate du métal considéré, en atmosphère de sulfure de carbone.

Le premier travail d'ensemble est dû à Houdard (53), qui présente différents composés de formule S_3Al_2SM (M étant un métal bivalent), en général bien cristallisés. Ils sont obtenus en chauffant au rouge blanc dans un courant d'hydrogène sulfuré un mélange d'aluminium en fine tournure, pris en léger excès, et d'un sulfure métallique (de manganèse, de fer, de nickel ou de cobalt) ou d'un autre métal (chrome ou magnésium). Seuls les sulfures doubles de manganèse, de fer et de chrome ont pu être isolés après attaque rapide de l'excès de sulfure d'aluminium par une solution d'acide acétique à 1 o/o. Les autres composés se détruisent trop rapidement au contact de ce réactif.

Depuis, l'étude thermique de différents systèmes de sulfures a mis en évidence de nouveaux composés :

— $5S_3Al_2.4SAg_2$ isolé par Cambi (54) sous forme de cristaux homogènes biréfringents, fondant à 1 038° ;

— les sulfures d'aluminium et de plomb trouvés par Monselire et Scaccabarozzi (55) dans le système S_3Al_2 — SPb. Deux maxima correspondent à :

$S_3Al_2.SPb$ fondant à 860° $\quad d_4^{25} = 4,431$
$S_3Al_2.2SPb$ fondant à 751° $\quad d_4^{25} = 5,886$

ce dernier est uniaxe, optiquement positif.

— $S_3Al_2.SFe$ caractérisé en 1942 dans l'étude du système Fe — SFe — S_3Al_2 — Al à l'exclusion d'autres combinaisons, par Vogel et Hillen (56). Il possède un spectre de rayons X différent de celui du sulfure d'aluminium.

En conclusion, quelques sulfures de formule générale $S_3Al_2.SM$ ont déjà été isolés. Ce sont ceux de calcium, baryum, strontium, chrome, fer, manganèse et plomb. Leurs propriétés sont en général mal connues, et c'est sur le dernier que l'on possède les connaissances les plus précises.

Raisons et buts de ce travail. — Nous avons surtout étudié le composé Al_2S_4Mn. Nous avons déjà exposé les circonstances qui nous ont amené à le préparer. Rappelons qu'il s'agissait d'étudier l'entraînement du carbone par la vaporisation d'un composé d'addition avec le sulfure de manganèse. Le sulfure double permettait une telle étude, par suite de sa faible dissociation à haute température dans le vide, contrairement à de nombreux sels doubles. C'est donc sur lui que la recherche d'une méthode de préparation et les examens cristallographiques ont porté. Il présente de plus une stabilité relative à l'air humide qui permet une manipulation et une conservation aisées.

Nous avons ensuite préparé différents sulfures Al_2S_4M dans un double but :

d'une part, déterminer les possibilités de la méthode de préparation que nous allons décrire;

d'autre part, vérifier si la structure trouvée pour le sel de manganèse, qui n'est pas du type spinelle, est de règle pour ces corps.

Nos essais ont porté sur les sulfures doubles des métaux suivants : magnésium, calcium, zinc, chrome, manganèse, fer et plomb. Nous présenterons d'abord, en nous plaçant à un point de vue général, la méthode de préparation et l'étude cristallographique. Nous étudierons également la calcination à l'air de ces produits, qui conduit le plus souvent aux aluminates correspondants.

Dans une dernière partie, nous aborderons une étude particulière de chacun des corps préparés, que nous développerons uniquement pour le sulfure d'aluminium et de manganèse.

I. — Préparation des sulfures doubles d'aluminium

La méthode qui paraît à première vue la plus simple, consiste à fondre un mélange équimoléculaire de sulfure d'aluminium et de sulfure métallique. Elle est délicate à réaliser, car le sulfure d'aluminium, très facilement hydrolysable au contact de l'air humide, est difficile à manipuler. Dans ce procédé, il faut successivement le peser, le pulvériser, le mélanger au sulfure utilisé

et finalement fondre l'ensemble. Ces nombreuses manipulations sont autant de causes d'altérations qui, en faisant apparaître de l'alumine, détruisent le rapport entre les deux sulfures : il y a un excès de sulfure bivalent.

C'est pourquoi, dans les méthodes qui ont été décrites, le sulfure d'aluminium est préparé extemporanément. Celles-ci peuvent se ramener à deux types :

1° action du sulfure de carbone sur un mélange d'alumine et d'un sel du métal considéré (carbonate, sulfate, phosphate) ;

2° action de l'hydrogène sulfuré sur un mélange d'aluminium et de sulfure métallique SM, ou du métal M.

Nous avons constaté que cette dernière méthode — et il en est certainement de même pour la première — ne donne de résultats satisfaisants que si la température est supérieure au point de fusion du sel double préparé. C'est ainsi que, pour les sulfures doubles d'aluminium et de magnésium, de chrome, de manganèse et de fer, il faut atteindre 1 100°.

La méthode que nous proposons dérive de celle que nous avons utilisée pour le sulfure d'aluminium. Elle consiste à enflammer un mélange de soufre, d'aluminium en limaille et d'un sulfure métallique (ou du métal lui-même).

Technique. — L'inflammation du mélange des poudres peut se faire à l'aide d'un ruban de magnésium. Dans le but de réduire l'oxydation par l'air, nous utilisons un dispositif et une technique identiques à ceux décrits pour le sulfure d'aluminium : creuset de graphite, inflammation de la masse par le rougissement rapide de la pointe d'une électrode de carbone, limaille d'aluminium fraîchement préparée, fusion préalable du soufre pour priver d'air le mélange réactionnel, excès de soufre coulé dans un espace annulaire autour de l'électrode pour expulser l'air situé dans la partie supérieure du creuset.

Nous avons utilisé les sulfures métalliques de calcium, zinc, chrome, manganèse et fer. Les métaux eux-mêmes ont été employés sous forme de limaille dans les cas du magnésium, du chrome et également du manganèse. Ces corps sont passés au tamis n° 60, pesés, et soigneusement mélangés au soufre et à l'aluminium tamisé.

Il est nécessaire d'opérer sur des quantités au moins égales à 50 g. au total. Avec des poids plus faibles, la sulfuration s'effectue bien, mais la combinaison des deux sulfures, qui exige des températures élevées, est irrégulière.

Les produits se présentent sous la forme de culots fondus, très homogènes et bien cristallisés. Les couleurs des poudres sont les suivantes :

Sulfure double d'aluminium et de magnésium :		blanc
»	» zinc :	blanc
»	» chrome :	brun rouge
»	» manganèse :	jaune d'or
»	» fer :	rouge violacé
»	» plomb :	jaune

Une remarque fondamentale se présente ici. Alors que, dans la préparation du sulfure d'aluminium, des globules fondus d'aluminium non combiné se trouvent souvent dans la masse, la combustion est ici beaucoup plus régulière et aboutit à une combinaison totale. Il n'y a jamais d'aluminium non combiné, ce qui retirerait d'ailleurs toute valeur à ce procédé, la proportion d'aluminium par rapport au métal devant être rigoureusement conservée. Cette régularisation de la réaction a été observée dans tous nos essais, que le métal M soit introduit sous forme de sulfure ou à l'état libre. Nous attribuons ceci au fait que la quantité de chaleur dégagée par la réaction est beaucoup plus faible, pour un poids donné de matière réagissante. La réaction étant moins vive, se propage plus régulièrement et devient totale.

Notre procédé de préparation n'est cependant pas valable dans tous les cas : il ne peut s'appliquer au sulfure double d'aluminium et de plomb. Le sulfure de plomb est décomposé par l'aluminium au rouge, avec libération de plomb et formation de sulfure d'aluminium. Cette réaction, très vive, a d'ailleurs été proposée par Vautin (18) pour préparer le sulfure d'aluminium. Dans nos essais, nous trouvons toujours au fond du creuset un culot de plomb métallique, même en présence d'un très large excès de soufre. On doit utiliser dans ce cas particulier une autre méthode, par exemple l'action de l'hydrogène sulfuré sur un mélange de sulfure de plomb et d'aluminium. Le sulfure de zinc, qui peut être également désulfuré par l'aluminium, mais à une température plus élevée, ne donne pas lieu à une pareille impossibilité.

II. — Etude cristallographique

Parmi les aluminates de formule générale $O_3Al_2.OM$, où M est un métal bivalent, figure une famille importante et particulièrement homogène, celle des spinelles. Au type cristallographique des spinelles appartiennent également de nombreux corps de formule analogue : $O_3Fe_2.OM$, $O_3Cr_2.OM$... En particulier, parmi les sulfures doubles, on trouve $S_3Cr_2.SM$, M pouvant être du manganèse, du zinc, du cadmium (57), du mercure, du fer ou du cobalt (58); la carollite S_4CuCO_2 (59) et les combinaisons du sulfure d'indium S_3In_2 avec les sulfures de magnésium, de calcium, de cadmium, de mercure, de

manganèse et de fer (60). Cependant, bien que le type cristallographique des spinelles soit très répandu, il existe de nombreux composés analogues dont les systèmes cristallins sont différents et en général inconnus. L'étude cristallographique complète exige en effet des échantillons bien cristallisés, qu'il est assez difficile de préparer.

L'examen des formes cristallines du sulfure double d'aluminium et de fer a révélé à Houdard (53) une structure cubique, mais l'étude aux rayons X n'a jamais été réalisée.

Technique. — Nous avons opéré comme pour $S_3Al_2\alpha$ pour préparer les échantillons et étalonner les diagrammes.

Résultats. — Sur sept sulfures doubles étudiés, deux seulement possèdent un diagramme caractéristique des spinelles : ce sont ceux de chrome et de zinc. Parmi les autres, les sulfures doubles de magnésium, de fer et de manganèse ont des spectres presque identiques et forment une famille homogène. Pour déterminer la nature de leur maille, nous avons dû réaliser des diagrammes de monocristaux. Cependant, malgré des essais répétés, les échantillons que nous avons pu obtenir sont mal cristallisés et les taches de diffraction des rayons X sont larges et floues ; leur identification a cependant pu être effectuée.

Le sulfure d'aluminium et de plomb possède un spectre très simple, facile à identifier, quoique quadratique. Enfin, nous n'avons pu déterminer le système cristallin du dérivé de calcium.

Nous avons reporté sur le tableau IX la grandeur de chaque maille élémentaire, son volume, le nombre N de molécules qu'elle contient, la densité théorique que l'on en déduit, et la densité mesurée directement. Dans les deux dernières colonnes, nous comparons, d'une part, le volume moléculaire, égal au volume réticulaire divisé par le nombre de molécules, d'autre part, un volume moléculaire hypothétique obtenu par addition du volume moléculaire du sulfure d'aluminium $S_3Al_2\alpha$, et du volume moléculaire du sulfure combiné SM. Cette comparaison aboutit aux remarquables conclusions suivantes : seuls le sulfure double d'aluminium et de zinc et celui de chrome présentent une nette contraction par rapport à ce volume théorique. Pour tous les autres, *il y a identité entre ces deux valeurs.*

Recherches sur les volumes moléculaires. — Nous avons cherché si l'anomalie observée pour le sulfure double d'aluminium de zinc et celui de chrome n'était pas en relation avec certains caractères des sulfures doubles.

Nous l'avons d'abord comparée à leurs propriétés chimiques, ou plus précisément à leur action sur l'eau, sans pouvoir en déduire un rapport net. Si le sulfure d'aluminium et de chrome n'est effective-

Tableau IX

Structure cristalline des sulfures doubles.

Corps	Système cristallin	Paramètres	Volume réticulaire	N	d calculée	d mesurée	Volume moléculaire	$v(S_3Al_2\alpha) + v(SM)$
Al_2S_4Cr	Cubique-spinelle	$a = 9{,}90$ Å	971 Å^3	8	3,18	3,09	121,4 Å^3	135,2 Å^3
Al_2S_4Zn	Cubique-spinelle	$a = 9{,}99$ Å	996 Å^3	8	3,28	3,25	124,5 Å^3	145,2 Å^3
Al_2S_4Mg	Rhomboédrique	$a_r = 12{,}21$ Å $\quad \alpha = 17°17'$	140,5 Å^3	1	2,42	2,31	*140,5 Å^3*	*141,0 Å^3*
Al_2S_4Mn	»	$a_r = 12{,}24$ Å $\quad \alpha = 17°17'$	141,4 Å^3	1	2,77	2,73	*141,4 Å^3*	*141,6 Å^3*
Al_2S_4Fe	»	$a_r = 12{,}09$ Å $\quad \alpha = 17°18'$	136,5 Å^3	1	2,88	2,96	*136,5 Å^3*	*136,1 Å^3*
Al_2S_4Pb	Quadratique	$a = 5{,}16$ Å $\quad c = 5{,}958$ Å $\quad \frac{c}{a} = 1{,}154$	158,6 Å^3	1	4,05	4,17	*158,6 Å^3*	*158,2 Å^3*

N = nombre de molécules contenues dans la maille unité ; d = densité.

Dans la dernière colonne $v(S_3Al_2\alpha) + v(SM)$ signifie : somme des volumes moléculaires du sulfure d'aluminium α (106,1 Å^3) et du sulfure SM, d'après leur structure cristalline respective. Les paramètres cristallins des sulfures SM sont ceux habituellement admis (62).

ment pas attaqué par l'eau, celui de manganèse ne l'est que très lentement, alors que celui de zinc réagit assez vivement. Tous les autres sont sensiblement aussi altérables que le sulfure d'aluminium seul.

Nous avons ensuite recherché si cette contraction n'est pas en relation avec l'existence, pour les dérivés de zinc et de chrome, d'une structure du type spinelle. Nous avons pour cela effectué les calculs de volumes moléculaires sur les aluminates, chromites et ferrites, tous du type spinelle. Cette étude nous a conduit aux conclusions suivantes, remarquables par leur homogénéité.

Les aluminates, chromites et ferrites de magnésium, manganèse, fer, nickel, cobalt et cadmium ont un volume moléculaire *supérieur* au volume hypothétique obtenu par addition des volumes moléculaires des oxydes constituants. Cet accroissement de volume est sensiblement *constant* pour tous ces corps et voisin de 5 $\mathring{A}^3$, pour un volume moléculaire allant de 60 à 70 $\mathring{A}^3$. Seuls, l'aluminate, le ferrite et le chromite de zinc vérifient la relation d'additivité, et présentent donc, par *rapport aux autres composés* une *diminution* très nette de leur volume moléculaire. Ces faits sont nettement visibles sur le tableau X.

Si l'on compare donc les sels de zinc aux autres composés d'une même famille, on observe pour les premiers un comportement original, se traduisant par une condensation plus importante de la matière. Il y a ainsi un parallélisme entre les sulfures et les oxydes doubles que nous avons étudiés.

Conséquences de la relation d'additivité des volumes moléculaires. — Cette relation permet de connaître la nature des liaisons qui interviennent dans certains sulfures doubles. On sait que les sulfures de magnésium, de manganèse et de plomb ont un système cristallin du type chlorure de sodium, et possèdent par conséquent une structure ionique. Le sulfure d'aluminium α est également ionique, d'après la grandeur que l'on est en droit d'attribuer au soufre. La combinaison de deux composés ioniques conduit nécessairement à un autre composé ionique, quand la relation d'addition des volumes moléculaires est vérifiée. En effet, une variation dans la nature des liaisons entraînerait une variation dans les dimensions des ions, et par suite du volume moléculaire. Par conséquent, les sulfures doubles d'aluminium et de manganèse, de magnésium et de plomb sont des composés ioniques. On ne peut conclure de même dans le cas du sulfure d'aluminium et de fer, car le sulfure de fer, qui cristallise suivant le type arséniure de nickel, possède des liaisons qui participent à la fois de la covalence et de l'électrovalence.

TABLEAU X

Volumes moléculaires réels et calculés à partir de ceux des oxydes constituants.

Sels	a (angströms)	v (Å^3)	v calculé (Å^3)			Différence $v - v_{th}$
			$v(O_3M''_2)$	$v(OM'')$	V_{th}	
Al_2O_4Mg	8,09	66,2	42,5	18,6	61,1	+ 5,1
Al_2O_4Mn	8,26	70,4	»	21,8	64,3	+ 6,1
Al_2O_4Fe	8,12	66,9	»	19,6	62,1	+ 4,8
Al_2O_4Ni	8,04	65,0	»	18,2	60,7	+ 4,3
Al_2O_4Co	8,06	65,4	»	19,2	61,7	+ 3,7
Al_2O_4Zn	8,10	66,4	»	23,5	66,0	— 0,4
Cr_2O_4Mg	8,30	71,5	47,8	18,6	66,4	+ 4,9
Cr_2O_4Mn	8,42	74,6	»	21,8	69,6	+ 5,0
Cr_2O_4Fe	8,35	72,8	»	19,6	67,4	+ 5,4
Cr_2O_4Ni	8,31	71,7	»	18,2	66,0	+ 5,7
Cr_2O_4Co	8,32	72,0	»	19,2	67,0	+ 5,0
Cr_2O_4Zn	8,32	72,0	»	23,5	71,3	+ 0,7
Cr_2O_4Cd	8,57	78,7	»	25,6	73,4	+ 5,3
Fe_2O_4Mg	8,35	72,8	50,2	18,6	68,8	+ 4,0
Fe_2O_4Mn	8,57	78,7	«	21,8	72,0	+ 6,7
Fe_2O_4Fe	8,42	74,6	«	19,6	69,8	+ 4,8
Fe_2O_4Ni	8,34	72,5	«	18,2	68,4	+ 4,1
Fe_2O_4Co	8,39	73,8	«	19,2	69,4	+ 4,4
Fe_2O_4Zn	8,41	74,4	«	23,5	73,7	+ 0,7
Fe_2O_4Cd	8,68	81,7	«	25,6	75,8	+ 5,9

III. — PASSAGE DES SULFURES DOUBLES AUX ALUMINATES

Le grillage à l'air des sulfures doubles permet de mettre en évidence le rapport très étroit qu'ils présentent avec les aluminates. Ces derniers se forment régulièrement quand on calcine modérément à l'air les sulfures doubles correspondants.

Considérons pour commencer le cas des métaux M dont l'oxyde stable à chaud est de formule OM. Leur sulfure double Al_2S_4M donne par grillage l'aluminate Al_2O_4M, avec dégagement de SO_2. Nous l'avons montré dans les cas suivants :

Al_2S_4Mg rhomboédrique → Al_2O_4Mg spinelle
Al_2S_4Zn spinelle → Al_2O_4Zn spinelle
Al_2S_4Ca x → Al_2O_4Ca monoclinique
Al_2S_4Pb quadratique → Al_2O_4Pb x

Pour les métaux M' dont l'oxyde stable à chaud n'est pas de formule OM' (par exemple O_4Mn_3, O_3Fe_2) il y a formation transitoire d'aluminate Al_2O_4M' qui s'oxyde finalement en donnant un mélange d'alumine et d'oxyde. Nous avons pu le montrer dans le cas de Al_2S_4Mn. On y observe la suite :

$$Al_2S_4Mn \text{ rhomboédrique} \rightarrow Al_2O_4Mn \text{ spinelle} \rightarrow O_3Al_2 + O_4Mn_3.$$

Nous n'avons pas pu isoler ainsi une spinelle de manganèse pure : notre produit est de couleur brune, alors que, non oxydé, il devrait être blanc jaunâtre. Ces transformations ont été mises en évidence à la fois par la variation de poids observée lors de la calcination, et par le diagramme de rayons X obtenu.

Nous avons là un procédé de formation des aluminates qui présente un intérêt particulier. Il semble qu'en effet l'aluminate de plomb n'a pu être préparé par la méthode habituelle, consistant à fondre un mélange des oxydes. D'après les travaux de Geller et Bunting (61) qui étudièrent thermiquement le système O_3Al_2 — OPb, on peut admettre l'existence du composé Al_2O_4Pb, sans que cependant il ait été isolé. A des températures supérieures à 970°, il se décomposerait en alumine et OPb, et ne pourrait par suite être obtenu par fusion de ces deux corps. Le diagramme thermique présente à 865° une discontinuité attribuée à un eutectique OPb — Al_2O_4Pb.

Le diagramme de rayons X de l'aluminate de plomb n'est pas du type spinelle. Il présente des analogies avec celui du sulfure d'aluminium et de plomb. Nous n'avons pas déterminé son système cristallin.

Il est vraisemblable que la substitution de l'oxygène au soufre par simple grillage, qui se présente comme une propriété générale des sulfures doubles d'aluminium, se retrouve chez les autres sulfures doubles. Elle n'a pas encore, à notre connaissance, été signalée.

IV. — Étude particulière des sulfures doubles préparés

Nous ne développerons complètement que le sulfure d'aluminium et de manganèse, les autres composés ayant été étudiés de façon analogue, et les résultats les concernant ayant été précédemment présentés de façon générale. Nous nous bornerons pour ceux-ci à donner la description complète des diagrammes de poudre.

Sulfure double d'aluminium et de manganèse Al_2S_4Mn.

Nous envisagerons ici seulement les procédés de préparation, la structure cristalline, et diverses propriétés physiques et chimiques. L'étude de la vaporisation dans le vide et des phénomènes qui l'accompagnent sera traitée dans un chapitre particulier.

Ce corps a déjà été isolé par Houdard (53) en chauffant au rouge naissant, puis au rouge blanc, dans un courant d'hydrogène sulfuré, un mélange d'aluminium en léger excès (6 g.) et de sulfure de manganèse (8,7 g.). La masse est partiellement attaquée par l'eau froide avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt d'alumine que l'on sépare. Il reste un résidu composé de cristaux insolubles, cimentés par du sulfure d'aluminium inattaqué. Si ces cristaux sont traités pendant quelques minutes, après pulvérisation, par de l'acide acétique à 1 o/o, le dosage de l'insoluble donne alors un résultat très voisin de la théorie pour Al_2S_4Mn.

Circonstances de formation. — Nous avons constaté la formation de ce composé chaque fois qu'à une température au moins égale à 1 100° C le sulfure de manganèse est en présence de sulfure d'aluminium, dans le rapport voulu. Nous rappellerons brièvement les opérations au cours desquelles il a été obtenu :

1° Fusion vers 1 100° de quantités équimoléculaires de $S_3Al_2\alpha$ ou β et de sulfure de manganèse ;

2° formation extemporanée de sulfure d'aluminium en présence de SMn par :

a) action de l'hydrogène sulfuré sur le mélange aluminium et sulfure de manganèse, placé dans une nacelle de graphite ;

b) combinaison directe du soufre à l'aluminium, en présence de sulfure de manganèse, par inflammation du mélange, suivant la technique que nous avons décrite.

3° Union directe des trois éléments : manganèse, soufre et aluminium. Il suffit d'enflammer à l'aide d'un ruban de magnésium un mélange des poudres des trois corps, pris en quantités voulues. On peut également employer la technique générale que nous avons décrite.

Préparation du sulfure double d'aluminium et de manganèse. — Nous avons utilisé la méthode 2*b*, avec un mélange de 10,79 g. de limaille d'aluminium passée au tamis 80, de 17,40 g. de poudre de sulfure de manganèse et de 21 g. de soufre. La réaction est vive et le creuset rougit fortement. La masse en fusion cristallise par refroidissement et, se rétractant légèrement, se détache des parois. On peut alors la retirer en retournant le creuset et en tapant légèrement sur le fond. En cassant le culot de sulfure double, on obtient des blocs jaune d'or remarquablement cristallisés et parfaitement homogènes. On y distingue de nombreux pointements de rhomboèdre et on peut en isoler, en brisant avec précaution ces cristaux, des lamelles de clivage transparentes. Les analyses ont donné, pour deux préparations différentes :

	I	II	Théorie
S.	53,4 o/o	52,8 o/o	54,08 o/o
Mn	23,1 »	23,2 »	23,16 »
Al	22,5 »	22,5 »	22,74 »

Etude du système S_3Al_2 — SMn. — Dans le but de rechercher s'il n'existe pas à côté de Al_2S_4Mn, d'autres combinaisons du sulfure d'aluminium avec le sulfure de manganèse, dans des rapports différents, nous avons effectué deux autres préparations. Pour une molécule S_3Al_2, il y avait, dans la première 0,49 SMn, et dans la seconde 2SMn. Les seuls spectres visibles sur les diagrammes de rayons X étaient celui de Al_2S_4Mn, et, suivant les cas, celui de $S_3Al_2\alpha$ ou de SMn. Il résulte de ces essais que Al_2S_4Mn est la seule combinaison décelée entre le sulfure d'aluminium et celui de manganèse.

Propriétés. — La mesure de la densité, réalisée avec un pycnomètre, dans le tétrachlorure de carbone, après action du vide, nous a donné $d_4^0 = 2{,}73$.

Le dépouillement d'un diagramme de poudre est reproduit au tableau XI. On en déduit, par l'étude des distances interréticulaires d, que ce corps n'est pas cubique. Pour déterminer la nature et les dimensions de la maille nous avons dû réaliser des diagrammes de monocristaux. Avec un cristal d'orientation non définie, on peut constater que les raies n^{os} 1, 2, 3, 6, 10, 13, 16, 22, 26, 31 et 35 sont les réflexions d'ordres successifs d'une même famille de plans, distants par conséquent de 12,06 Å ou d'un multiple de ce nombre. Avec une fine lamelle de clivage tournant dans son plan parallèlement au faisceau de rayons X, le diagramme présente des taches floues et étalées, assez difficiles à étudier, mais permettant cependant une conclusion définitive. Il se trouve qu'alors le cristal tourne autour d'un axe de symétrie fondamental (l'axe c), les lamelles de clivage étant des faces p. L'étude de la strate équatoriale révèle que le réseau est hexagonal ou rhomboédrique. La mesure de l'écartement des strates donne une valeur très élevée pour l'axe c, voisine de 36 Å. Les extinctions observées sont caractéristiques du système rhomboédrique. On trouve finalement les valeurs suivantes pour les paramètres cristallins :

$$a = 3{,}680 \text{ Å} \pm 0{,}003 \qquad c = 36{,}18 \text{ Å} \pm 0{,}07 \qquad \frac{c}{a} = 9{,}83 \pm 0{,}03$$

dans la représentation hexagonale, et, dans la représentation rhomboédrique :

$$a_r = 12{,}24 \text{ Å} \pm 0{,}02 \qquad \alpha = 17°17' \pm 2'.$$

La maille rhomboédrique, particulièrement longue et fine, a pour volume $V = 1{,}414.10^{-22}$ cm^3. La densité, calculée avec une molécule Al_2S_4Mn, est très voisine des données expérimentales : $d_{th} = 2{,}766$.

Nous avons déjà signalé que le volume occupé par chaque molécule

Al_2S_4Mn est exactement égal à la somme des volumes moléculaires des constituants, $S_3Al_2\alpha$ et SMn.

Volume moléculaire $S_3Al_2\alpha$.	106,1 Å^3
Volume moléculaire de SMn ($a = 5,22$ Å. $N = 4$) . .	35,5 Å^3
	141,6 Å^3

alors que le volume moléculaire expérimental de Al_2S_4Mn vaut : 141,4 Å^3.

Ce composé est assez stable au contact de l'humidité. Il se détruit à l'air avec une grande lenteur en donnant une poudre vert pâle, ce qui semble prouver que le sulfure de manganèse qui le constitue reste intact.

Il n'est que très lentement attaqué par l'eau froide.

Le détail des essais de grillage, que nous avons déjà présentés de façon générale, est le suivant :

A partir d'une petite prise d'essai calcinée peu de temps au rouge sombre, on observe une variation de poids correspondant à la formation de l'aluminate :

Poids initial de Al_2S_4Mn	0,1518 g.
Poids après grillage	0,1114 »
Poids théorique pour Al_2O_4Mn.	0,1107 »
Poids théorique pour $O_3Al_2 + O_4Mn_3$ . . .	0,1141 »

Le diagramme de rayons X est celui de Al_2O_4Mn, du type spinelle, mais le produit est coloré en brun par une petite quantité d'oxyde salin O_4Mn_3.

Par calcination très prolongée (15 heures) à température élevée, on obtient finalement un mélange d'alumine et d'oxyde salin O_4Mn_3, ainsi qu'en attestent les résultats suivants :

Poids initial de Al_2S_4Mn	0,3271 g.
Poids final	0,2468 »
Poids théorique pour $O_3Al_2 + O_4Mn_3$ . . .	0,2457 »

Tableau XI

Diagramme de poudre du sulfure double d'aluminium et de manganèse Al_2S_4Mn.

Int.	2l corrigés (mm.)	$\theta\beta$ (degrés)	d (angströms)	Indices et paramètres (Å)		d théorique (angströms)
3		≈ 4,61	≈ 12,0	003	$c \approx 36$	
1		≈ 9,23	≈ 6,0	006	$c \approx 36$	
4	37,1	13,913	4,012	009	$c = 36,11$	
2	47,3	17,738	3,171	101		3,175
2	47,9	17,963	3,133	102		3,139
4	49,8	18,675	3,018	00 12	$c = 36,22$	
1	51,6	19,350	2,916	105		2,917
3	55,6	20,850	2,715	107		2,713
3	58,0	21,750	2,607	108		2,607
4	62,9	23,588	2,415	00 15	$c = 36,23$	
2	66,6	24,975	2,289	10 11		2,289
3	73,3	27,488	2,096	10 13		2,097
1	76,8	28,800	2,006	00 18	$c = 36,11$	
5	84,4	31,650	1,841	110	$a = 3,682$	
4	88,3	33,075	1,769	10 17		1,770
1	90,9	34,088	1,724	00 21	$c = 36,20$	
3	94,3	35,363	1,673	119		1,673
3	96,7	36,263	1,634	10 19		1,635
2	100,0	37,500	1,587	202		1,588
3	101,3	37,988	1,569	11 12 et 204		1,571 et 70
1	105,0	39,375	1,523	207		1,523
3	106,4	39,900	1,5063	00 24	$c = 36,15$	
2	110,5	41,438	1,4600	20 10		1,4585
1	112,9	42,338	1,4336	20 11		1,4343
2	118,1	44,288	1,3836	20 13		1,3830
1	123,0	46,125	1,3403	00 27	$c = 36,19$	
2	125,6	47,100	1,3190	10 25		1,3178
1	127,7	47,888	1,3032	20 16		1,3026
5	131,4	49,275	1,2742	20 17		1,2757
1	139,4	52,275	1,2215	20 19		1,2222
3	142,0	53,250	1,2059	00 30	$c = 36,18$	
3	143,8	53,925	1,1954	214		1,1942
1	148,4	55,650	1,1703	217		1,1733
2	149,6	56,100	1,1641	218		1,1641
3	164,6	61,725	1,0970	00 33	$c = 36,20$	
4	174,8	65,550	1,0614	300	$a = 3,677$	

Anticathode de fer. Pose : 3 heures.

Pellicule étalonnée avec du chlorure de sodium mêlé au sulfure double.

Sulfure double d'aluminium et de magnésium Al_2S_4Mg.

Tableau XII

Diagramme de poudre.

Intens.	2l corrigés (mm)	θ_3 (degrés)	d (angströms)	Indices et paramètres (Å)	
3	29,5	11,06	4,006	009	$c = 36,05$
4	37,9	14,213	3,131	102	
3	39,5	14,813	3,007	00 12	$c = 36,08$
2	40,8	15,300	2,913	105	
4	44,0	16,500	2,707	107	
3	45,8	17,157	2,603	108	
2	49,6	18,600	2,410	00 15	$c = 36,15$
2	52,5	19,688	2,282	10 11	
1	57,7	21,638	2,085	10 13	
5	66,0	24,750	1,836	110	$a = 3,672$
4	68,9	25,838	1,764	10 17	
3	73,3	27,488	1,665	119	
1	75,1	28,163	1,629	20 2	
2	78,4	29,400	1,566	111 2-204	
1	81,0	30,375	1,520	207	
1	82,0	30,750	1,503	00 24	$c = 36,07$
2	84,9	31,838	1,457	20 10	
1	90,2	33,825	1,381	20 13	
1	95,2	35,700	1,317	10 25	
4	99,1	37,163	1,272	20 17	
2	105,8	39,675	1,204	214	
2	118,8	44,550	1,096	00 33	$c = 36,17$
3	123,8	46,425	1,061	300	$a = 3,675$
4	129,5	48,563	1,025	309	

Anticathode de cuivre. Pose : 3 heures.
Pellicule étalonnée avec du chlorure de sodium.
Valeurs moyennes :

$$a = 3,674\ \text{Å} \pm 0,002 \text{ (sur 2 valeurs)}$$
$$c = 36,10\ \text{Å} \pm 0,07 \text{ (sur 5 valeurs)}$$

d'où :

$$\frac{c}{a} = 9,82 \pm 0,03.$$

On en déduit pour le rhomboèdre élémentaire :

$$a_r = 12,22\ \text{Å} \pm 0,02 \qquad \text{et} \qquad \alpha = 17^\circ 17'$$

d'où le volume réticulaire :

$$V = 140,5\ \text{Å}^3$$

et la densité :

$$d = 2,42$$

avec une molécule par maille.

Sulfure double d'aluminium et de chrome Al_2S_4Cr.

Tableau XIII

Diagramme de poudre.

Int.	2l corrigés (mm.)	$\theta\beta$ degrés	d (angströms)	Indices et paramètres (Å)	
3	20,6	7,72	5,72	111	9,907
1	33,8	12,67	3,503	220	9,906
4	39,8	14,925	2,984	311	9,895
	41,6	15,600	2,858	222	9,900
5	48,2	18,075	2,478	400	9,912
3	62,2	23,325	1,941	431-510	9,897
3	63,5	23,813	1,904	333-511	9,893
5	69,5	26,063	1,750	440	9,898
2	72,9	27,338	1,674	531	9,903
1	81,6	30,600	1,510	533	9,901
1	82,7	31,013	1,492	622	9,896
3	86,7	32,513	1,431	444	9,914
1	97,6	36,600	1,289	731-553	9,901
3	102,2	38,363	1,239	800	9,912
2	103,3	38,738	1,228	740-810	9,900
4	117,2	43,950	1,108	840	9,910
2	127,4	47,775	1,038	931	9,901
4	131,9	49,463	1,0115	844	9,911
3	142,2	53,325	0,9584	773	9,915

Anticathode de cuivre. Pose : 3 heures.
Pellicule étalonnée avec du chlorure de sodium.

Valeur moyenne :

$$a = 9{,}904\ \text{Å} \pm 0{,}011 \qquad \text{soit :} \qquad a = 9{,}90\ \text{Å} \pm 0{,}01$$

On en déduit le volume réticulaire :

$$V = 971\ \text{Å}^3$$

et la densité :

$$d = 3{,}18$$

avec 8 molécules dans la maille.

Sulfure double d'aluminium et de fer Al_2S_4Fe.

Tableau XIV

Diagramme de poudre.

Int.	2l corrigés (mm.)	θ_β (degrés)	d (angströms)	Indices et paramètres (Å)	
4	29,7	11,14	3,98	009	$c = 35,82$
4	38,2	14,325	3,107	102	
3	39,9	14,963	2,977	00 12	$c = 35,72$
2	41,3	15,488	2,879	105	
3	44,4	16,650	2,683	107	
3	46,3	17,363	2,576	108	
1	50,4	18,900	2,373	00 15	$c = 35,59$
2	58,1	21,788	2,071	10 13	
5	66,7	25,013	1,818	110	$a = 3,636$
4	69,3	25,988	1,754	10 17	
3	73,9	27,713	1,653	119	
2	83,0	31,125	1,487	00 24	$c = 35,69$
4	100,0	37,500	1,263	20 17	
3	125,3	46,988	1,051	300	$a = 3,641$
4	128,0	48,000	1,034	309	

Anticathode de cuivre. Pose : 3 heures.
Pellicule étalonnée avec du chlorure de sodium.
Valeurs moyennes :

$$a = 3,639\ \text{Å} \pm 0,003 \text{ (sur 2 valeurs)}$$
$$c = 35,70\ \text{Å} \pm 0,11 \text{ (sur 4 valeurs)}$$
$$\frac{c}{a} = 9,81 \pm 0,04$$

d'où pour le rhomboèdre élémentaire :

$$a_r = 12,09\ \text{Å} \pm 0,03$$

et :

$$\alpha = 17°18' \pm 2'$$

et le volume réticulaire :

$$V = 136,5\ \text{Å}^3$$

la densité :

$$d = 2,88$$

avec une molécule par maille.

Sulfure double d'aluminium et de zinc Al_2S_4Zn.

Tableau XV

Diagramme de poudre.

Int.	2l corrigés (mm.)	θ_2 degrés	d (angströms)	Indices et paramètres (Å)
3	33,5	12,56	3,534	220 $a = 9,994$
4	39,4	14,775	3,014	311 9,994
2	41,2	15,450	2,886	222 9,997
4	47,8	17,925	2,497	400 9,988
2	59,1	22,163	2,038	422 9,982
2	61,6	23,100	1,959	431-510 9,989
3	62,9	23,588	1,921	511-333 9,982
5	68,9	25,838	1,764	440 9,977
2	80,8	30,300	1,524	533 9,993
2	81,9	30,713	1,505	622 9,983
3	86,0	32,250	1,441	444 9,983
2	93,7	35,138	1,336	642 9,997
3	96,7	36,263	1,300	731-533 9,985
3	101,3	37,988	1,249	800 9,992
2	115,9	43,463	1,117	840 9,990
3	126,0	47,250	1,047	931 9,987
5	130,4	48,900	1,020	844 9,994
4	140,6	52,725	0,966	773 9,992

Anticathode de cuivre. Pose : 3 heures.
Etalonnage avec du chlorure de sodium.

Moyenne :

$$a = 9,988\ \text{Å} \pm 0,11 \qquad \text{soit :} \qquad 9,99\ \text{Å} \pm 0,01.$$

On en déduit le volume réticulaire :

$$V = 996\ \text{Å}^3$$

et la densité :

$$d = 3,28$$

avec 8 molécules par maille.

Sulfure double d'aluminium et de plomb Al_2S_4Pb.

Tableau XVI

Diagramme de poudre.

Int.	2l corrigés (mm.)	θ_β (degrés)	d (angströms)	Indices et paramètres (Å)
5	≈ 22,7	≈ 8,57	≈ 5,17	100 $a \approx 5,17$
5	32,4	12,150	3,652	110 $a = 5,164$
2	39,9	14,963	2,977	002 $c = 5,954$
5	46,2	17,325	2,581	200-102 $a = 5,162$
5	51,9	19,463	2,307	120-112 $a = 5,158$
4	62,0	23,250	1,947	202
3	66,5	24,918	1,823	220 $a = 5,155$
1	70,8	26,550	1,720	300 $a = 5,160$
3	75,0	28,125	1,631	130 $a = 5,156$
2	79,0	29,625	1,555	222
2	82,8	31,050	1,490	302-004 $c = 5,960$
3	86,6	32,475	1,432	230-104 $a = 5,161$
2	90,1	33,788	1,379	114
3	97,5	36,563	1,290	400-232 $a = 5,160$
3	101,0	37,875	1,252	140-122 $a = 5,161$
2	104,5	39,188	1,216	330 $a = 5,160$
2	107,9	40,463	1,184	402
1	111,3	41,738	1,155	240 $a = 5,163$
3	118,4	44,400	1,099	134
3	121,6	45,600	1,076	242
2	128,3	48,113	1,032	500-340 $a = 5,162$
2	131,7	49,388	1,013	150 $a = 5,163$
3	138,7	52,013	0,9738	502
3	142,1	53,288	0,9589	250 $a = 5,159$

Anticathode de cuivre. Pose : 2 heures.
Pellicule étalonnée avec ClNa.
Valeurs moyennes :

$$a = 5,160\ \text{Å} \pm 0,005 \text{ (sur 14 valeurs)}$$
$$c = 5,957\ \text{Å} \pm 0,003 \text{ (sur 2 valeurs)}$$

et :

$$\frac{c}{a} = 1,154 \pm 0,002.$$

On en déduit le volume réticulaire :

$$V = 158,6\ \text{Å}^3$$

et la densité :

$$d = 4,17$$

avec une molécule par maille.

CHAPITRE VII

VAPORISATION DU SULFURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE MANGANÈSE Al_2S_4Mn. ENTRAINEMENT DE GRAPHITE A L'ÉTAT DE VAPEUR

Nous avons exposé précédemment (2) les phénomènes accompagnant la vaporisation du sulfure de manganèse SMn dans le vide, caractérisés par la condensation d'un produit formé d'un mélange intime de carbone et de sulfure, plus volatil que chacun des constituants, et possédant des propriétés très particulières.

Nous avons vu au chapitre III que la vaporisation du sulfure d'aluminium, réalisée dans les mêmes conditions expérimentales, aboutit à la formation d'une nouvelle variété $S_3Al_2\beta$. Nous n'avons pas observé alors d'entraînement de graphite, pour les pressions et les températures envisagées.

Nous nous proposons d'étudier ici la vaporisation d'une combinaison des corps précédents, le sulfure double Al_2S_4Mn, que nous avons précédemment définie chimiquement et cristallographiquement.

On y observe un entraînement de graphite à l'état de vapeur, présentant des analogies avec celui réalisé par le sulfure de manganèse seul. L'analyse des caractères particuliers à chacun de ces phénomènes nous a permis de les préciser. De plus, la condensation des vapeurs de carbone entraînées par le sulfure double se fait sous forme de monocristaux de graphite particulièrement développés.

1° *Description du phénomène.* — La technique de vaporisation et de condensation des vapeurs est celle que nous avons déjà décrite. Rappelons que les vapeurs passent à travers une colonne de fins granules de graphite portés à haute température, et sont ensuite condensées avec fractionnement.

Le sulfure double a une tension de vapeur inférieure à celle de chacun de ses constituants : les chauffes seront donc conduites à des températures un peu supérieures à celles réalisées dans les cas précédents. En fait, il passera déjà de façon sensible vers 1 400° sous une pression de quelques centièmes de millimètre de mercure.

La vaporisation du sulfure double est accompagnée de plusieurs phénomènes distincts, qui la rendent assez complexe. On observe en effet sur la cheminée de condensation une succession de cinq dépôts différents, dont l'importance relative varie avec la température et le

pression. En allant de la zone froide vers la zone chaude, donc du produit le plus volatil vers le moins volatil, on a successivement :

a) un dépôt pulvérulent noir ayant l'aspect habituel du mélange noir sulfure de manganèse-carbone, obtenu dans la vaporisation du sulfure de manganèse seul ;

b) un anneau vert de sulfure de manganèse ;

c) une zone blanc jaunâtre de sulfure d'aluminium $S_3Al_2\beta$;

d) du sulfure double fondu, partiellement mélangé au précédent. Il est difficile de séparer ces deux produits, et c'est l'étude aux rayons X de tranches successives qui nous a permis de les caractériser ;

e) un dépôt très particulier, sur lequel va porter essentiellement le présent travail. Il est formé d'un mélange de sulfure double et de graphite cristallisé, se présentant sous l'aspect d'un enduit gris foncé adhérant aux parois de la cheminée de condensation, sur lequel se détachent des boules jaune foncé de sulfure double fondu. Ces boules se séparent partiellement du graphite, car le sulfure double fondu le mouille mal.

2° *Etude de la dissociation thermique de* Al_2S_4Mn. — L'existence des zones de sulfure de manganèse vert et noir et de $S_3Al_2\beta$ est en rapport avec une tension de dissociation du sulfure double. L'importance de ces dépôts croît avec une augmentation de la température et une diminution de la pression. Nous avons déterminé la valeur de cette dissociation, au cours d'une chauffe à 1 550° sous 0,05 mm. de pression. Les dépôts vert et noir de sulfure de manganèse constituent alors 9,4 o/o du distillat total, ce qui correspond à une dissociation de 25,6 o/o du produit distillé.

La formation du mélange noir SMn + C suit les lois déjà décrites dans le cas de la vaporisation du sulfure de manganèse seul.

3° *Etude de l'entraînement du carbone par le sulfure double* Al_2S_4Mn. — Remarquons d'abord que le carbone dans le distillat total est localisé aux deux extrémités du fractionnement : le mélange noir sulfure de manganèse et carbone est dans la zone la plus froide, le mélange sulfure double et carbone dans la plus chaude. Ces deux phénomènes sont donc bien distincts et ne peuvent être rapportés à une même cause, ce que confirmera d'ailleurs l'étude de leurs propriétés.

Avant d'aborder la composition des produits condensés, il est nécessaire de préciser les difficultés que l'on rencontre dans sa détermination, et qui nous empêchent d'attribuer à nos résultats numériques une grande précision :

a) les produits condensés se chevauchent partiellement, et l'on ne peut connaître exactement leurs proportions relatives ;

b) le dépôt de sulfure double et carbone est moins volatil que le

Tableau XVII

Vaporisation de Al_2S_4Mn *dans le vide. Entraînement du graphite et dissociation.*

Température	Pression (mm.)	Carbone o/o dans mélange Al_2S_4Mn + carbone	Aspect et importance relative des dépôts			
			Al_2S_4Mn + carbone (noir)	Al_2S_4Mn seul (jaune)	SMn seul (vert)	SMn + carbone (noir)
1 570°	1,1	?	distillat peu abondant, surtout Al_2S_4Mn + carbone			
»	0,7	6,4	beaucoup	peu	peu	peu
»	0,3-0,4	8,5	les quatre dépôts sont également représentés			
»	0,03-0,04	11,5	peu	beaucoup	beaucoup	beaucoup
1 450°	0,03-0,04	3,5 (?)	très peu	beaucoup	peu	peu
1 630°	0,03-0,04	12,5	les quatre dépôts sont également représentés			

Remarque. — Le chevauchement des différents dépôts gêne considérablement la détermination de leur importance relative. En particulier, une évaluation, même grossière, de l'importance du dépôt de sulfure d'aluminium nous a paru impossible : c'est pourquoi elle ne figure pas ici.

sulfure double seul et se dépose donc dans une zone plus chaude. Le sulfure double qui se condense avec le carbone aura donc tendance à se volatiliser à nouveau. On observe effectivement en avant du dépôt, dans la région la plus chaude, une zone bien localisée de poussières noires constituée de carbone privé du sulfure. Ceci se traduit par un enrichissement en carbone du produit condensé ;

c) les phénomènes que nous allons étudier sont dominés par le fait que le sulfure double est fondu à la température où il se condense, à la différence du sulfure de manganèse. Cette opposition s'est révélée d'un grand intérêt pour l'interprétation de certains faits. Cependant, par ailleurs, la fusibilité du sulfure double complique notre étude, car le produit condensé et fondu a tendance à se séparer du graphite condensé, et à former des boules à la surface d'un dépôt plus riche en carbone. Quand nous recueillons le distillat, nous détachons toutes les boules, pauvres en carbone, et nous ne pouvons prélever qu'une partie du dépôt sous-jacent, riche en carbone, de peur d'entraîner mécaniquement du graphite du support. La teneur en carbone trouvé par analyse dans le produit recueilli ne correspond donc pas à la teneur réelle, et il nous est impossible d'évaluer l'importance de l'erreur commise.

Nous avons effectué une série de chauffes à des températures de 1 450°, 1 570° et 1 630°, dans des conditions bien déterminées de pression, en utilisant des quantités identiques de matière première. Les résultats sont reproduits au tableau XVII. La teneur en carbone du produit noir : sulfure double et carbone diminue nettement quand la pression augmente, ainsi que dans le cas du sulfure de manganèse seul. La variation en fonction de la température, à 1 570° et 1 630° pour une même pression, n'est pas concluante, eu égard aux erreurs d'expérience. A 1 450°, on note cependant un dépôt pauvre en carbone mais, dans ce cas, le produit noir ne peut se distinguer du jaune et l'analyse porte sur l'ensemble.

La proportion de produit noir par rapport au sulfure double pur jaune est particulièrement difficile à évaluer, par suite des phénomènes de chevauchement des dépôts successifs. Il semble cependant que la proportion de produit noir augmente avec la température et avec la pression. Ce dernier résultat serait en accord avec le fait que le produit noir est moins volatil que le sulfure double seul.

4° *Etude du graphite condensé.* — Le carbone est séparé du sulfure double par attaque de ce dernier dans l'acide chlorhydrique dilué et froid. Ici, et contrairement au cas du sulfure de manganèse, la séparation est très rapide et à peu près totale. La dissimulation du sulfure à ses réactifs existe ici encore, mais a une importance considérablement réduite.

De plus, le carbone donne un spectre de graphite, alors que dans le

cas du sulfure de manganèse, nous n'avons obtenu qu'un spectre très faible et très flou.

Ces phénomènes différents sont en accord avec le fait que le sulfure double est fondu quand il se condense, tandis que le sulfure de manganèse cristallise. Le dépôt et la cristallisation simultanés des vapeurs de sulfure de manganèse et de carbone se traduisent par un enchevêtrement intime, limitant ou empêchant le développement des réseaux cristallins : c'est le graphite qui, possédant les plus faibles forces de liaison intracristallines, sera le plus désorganisé. Au contraire, le sulfure double restant à l'état liquide ne gêne pas la cristallisation du carbone, et c'est le graphite, variété stable à cette température, qui se forme.

La cristallisation du graphite au fur et à mesure de l'arrivée des vapeurs, sur le sulfure double fondu, conduit à la formation de lamelles cristallines épousant la forme du support. Ce phénomène est particulièrement net à la surface des boules de sulfure double fondu, et nous recueillons après attaque avec un acide dilué, des lamelles de graphite ayant la forme de calottes sphériques, à surfaces intérieure et extérieure particulièrement brillantes.

Nous avons pu, en aplatissant soigneusement des calottes de courbure assez faible, obtenir des lamelles à peu près planes de plus d'un millimètre de côté, et réaliser des diagrammes de cristal tournant caractéristique du graphite. Les taches ne sont pas ponctuelles, mais légèrement étalées, ce que l'on peut attribuer au traitement que nous avons dû faire subir à ces échantillons.

L'isolement de monocristaux de graphite est un phénomène dont l'intérêt dépasse le cadre de cette étude. On sait en effet que les cristaux naturels sont assez rares, et en général mal cristallisés. On peut obtenir des cristaux artificiels, mais les procédés sont peu nombreux, et, le plus souvent, exigent des températures très élevées, de beaucoup supérieures à celle où nos cristaux se forment : la température de la zone où se condensent les vapeurs de sulfure double et de carbone et où se forment les cristaux de graphite, est voisine de 1 300° C.

CONCLUSIONS

Les recherches que nous venons d'exposer nous ont conduit aux résultats suivants :

1° Dans le but de préparer un sulfure d'aluminium pur, nous avons décrit plusieurs réactions et techniques nouvelles. Au cours de ces essais, nous avons obtenu des cristaux de sulfure qui se sont comportés aux rayons X comme de véritables monocristaux.

2° L'étude systématique des diagrammes de rayons X nous a montré l'existence de trois variétés polymorphiques du sulfure d'aluminium :

$S_3Al_2\alpha$, variété fondamentale, habituellement préparée.

$S_3Al_2\beta$, dont la formation est liée à la présence de carbure d'aluminium, a été obtenue sous forme de très belles aiguilles cristallines.

$S_3Al_2\gamma$, formée réversiblement par chauffage de la première, et métastable à la température ordinaire.

3° La détermination des systèmes cristallins a été faite aux rayons X, avec l'aide des diagrammes de monocristaux. Les trois variétés présentent des rapports structuraux très étroits, que nous avons précisés.

4° Nous avons étudié diverses propriétés physiques et chimiques à haute température : vaporisation dans le vide, action de l'azote, de la silice, du carbure d'aluminium, des sulfures SM.

5° Nous avons préparé, à l'aide d'une technique nouvelle, les sulfures doubles Al_2S_4M où M représente l'un des métaux suivants : magnésium, chrome, manganèse, fer, zinc ou plomb.

Leurs systèmes cristallins ont été décrits, et nous avons mis en évidence, pour quatre d'entre eux, la relation :

$$v_{Al_2S_4M} = v_{SM} + v_{S_3Al_2}$$

v désignant le volume moléculaire.

Une étude des propriétés chimiques de ces corps a été faite, et nous avons montré le facile passage aux aluminates correspondants, par grillage.

6° L'étude de la vaporisation dans le vide du sulfure d'aluminium et de manganèse Al_2S_4Mn, à partir de 1 450°, met en évidence un entraînement de graphite. Après attaque du distillat par un acide, on isole le graphite sous forme de fines lamelles très brillantes, bien développées et se comportant aux rayons X comme des monocristaux.

Cet entraînement du carbone à l'état de vapeur par les vapeurs de sulfure double a été étudié, et comparé à celui observé dans le cas de la vaporisation du sulfure de manganèse SMn.

(Laboratoire de Chimie Minérale.

Faculté de Pharmacie de Paris)

(*Professeur* Picon).

BIBLIOGRAPHIE

1. Picon. — *Bull. Soc. Chim.*, 1927 [4], **41**, 189.
2. M. Picon et J. Flahaut. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950 [5], **17**, 1070.
3. Lebeau et Picon. — *Comptes Rendus*, 1924, **179**, 264.
4. Picon. — *Bull. Soc. Chim.*, 1931 [4], **49**, 703.
5. Picon et Cogné. — *Bull. Soc. Chim.*, 1932 [4], **51**, 94.
6. Wöhler. — *Pogg. Ann.*, 1827, **11**, 46.
7. Stein. — *Journ. Prakt. Chemie*, 1871 [2], **3**, 43.
8. Knapp et Ebell. — *Dingler's Journ.*, 1878, **229**, 69 et 173.
9. Parkinson. — *Chem. Centr.*, 1867, 979.
10. Reichel. — *Journ. prakt. Chemie*, 1875 [2], **12**, 55.
11. Sabatier. — *Ann. Chim. Phys.*, 1881 [5], **22**, 5.
12. Mourlot. — *Ann. Chim. Phys.*, 1899 [7], **17**, 552.
13. Klemm, Geiersberger et Schaler. — 1948, **255**, 287.
14. Fonzes-Diacon. — *Comptes Rendus*, 1900, **130**, 1314 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1907 [4], **1**, 36.
15. Biltz et Caspari. — *Zeit. anorg. Chemie*, 1911. **71**, 182.
16. Kohlmeyer et Retzlaff. — *Zeit. anorg. Chemie*, 1950, **261**, 248.
17. Tissier. — *Comptes Rendus*, 1861, **52**, 931.
18. Vautin et Goldschmidt. — *J. of Soc. of Chemical Industry*, 1898, **17**, 543.
19. Picon. — *Bull. Soc. Chim.*, 1929 [4], **45**, 907.
20. Frémy. — *Ann. Chim. Phys.*, 1853 [3], **38**, 322.
21. Warren. — *Chem. News*, 1892, **65**, 135.
22. Cumenge. — Brevet anglais, n° 461, 1858.
23. Reillon, Montague et Bourgerel. — Brevet anglais 4576, 1887.
24. O. Schumann. — *Liebig's Annalen*, 1877, **187**, 311.
25. Petitjean. — *London Journ. Arts*, 1858 [4], **7**, 282.
26. Bucherer. — *Z. Angew. Chem.*, 1892, **5**, 483.
27. Herzog. — *Indian Blatt*, 1855, **22**, 339.
28. Haglund. — Brevet suédois, 54 107, 28 mars 1923.
29. Vincent. — *Philosophical Mag*, 1857 [4], **14**, 127.
30. Lauterborn. — Brevet allemand, D. R. P. 14495, 1880.
31. S. M. Veller. — *J. de Chimie générale de l'Acad. des Sc. d'U. R. S. S.*, 1937, **7**, 1819.
32. Whittington. — Brevet U. S. 1 549 398, 1922.
33. Peniakoff. — Brevet E. S. 7 273, 1896.
34. Schumann. — *Liebig's Annalen*, 1845, **53**, 422.
35. Violi. — *Annali Chimica*, 1876 [3], **63**, 311.
36. Hahn et Klinger. — *Z. für anorg. Chemie*, 1949, **259**, 135.
37. Hahn et Klinger. — *Z. für anorg. Chemie*, 1949, **260**, 97.
38. Prigogine et Defay. — *Thermodynamique Chimique*, Ed. Desoer, Bruxelles.

39. Baur et Brunner. — *Helv. Chimica Acta*, 1934, **17**, 958.
40. Moissan. — *Comptes Rendus*, 1894, **119**, 16.
41. Ruff et Förster. — *Z. anorg. Chemie*, 1923, **131**, 321.
42. Hahn et Klinger. — *Z. anorg. all. Chemie*, 1949, **259**, 135.
43. Hahn et Klinger. — *Z. anorg. all. Chemie*, 1949, **260**, 97.
44. Verwey. — *Z. für Krist.*, 1935, **91**, 65.
45. Kaiser. — D. R. P. 181 657, 1904 et 346 112, 1920.
46. Fichter et Sprengel. — *Z. anorg. Chem.*, 1913, **82**, 194.
47. Kohlmeyer et Retzlaff. — *Z. anorg. all. Chem.*, 1950, **261**, 248.
48. Biltz. — *Z. anorg. Chemie*, 1925, **146**, 299.
49. Tiede et Thimann. — *Berichte*, 1926, **59**, 1703.
50. H. Sainte-Claire Deville. — *Comptes Rendus*, 1856, **43**, 970.
51. Jeannigen. — Brevets anglais, 1895, **16**, 421.
52. Péniakoff. — Brevets russes. Voir *Chem. Centralblatt*, II, 1896, 72 et I, 1897, 142.
53. Houdard. — *Comptes Rendus*, 1907, **144**, 801 et 1907, **144**, 1114.
54. Cambi. — *Att. Accad. Lincei*, 1912, **21**, 837.
55. Monselire et Scaccàbarozzi. — *Gaz. chimica italiana*, 1937, **67**, 511.
56. Vogel et Hillen. — *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1942, **15**, 551.
57. Passerini et collaborateurs. — *Atti Accad. Lincei*, 1931, **14**, 33 et 38.
58. H. Hahn. — *Z. anorg. all. Chemie*, 1951, **264**, 184.
59. De Jong et Hoog. — *Z. Krist.*, 1927, **66**, 168.
60. Hahn et Klinger. — *Z. anorg. all. Chemie*, 1950, **263**, 177.
61. Geller et Bunting. — *J. Research Natl. Bur. Standards*, 1943, **31**, 255.
62. Brasseur. — *Les rayons X et leurs applications*, 1945, Ed. Desoer, Liège.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1952, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1499 MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2659. — 12-1952.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES ÉTHERS VINYLIQUES

ACTION DES PHÉNOLS, DES ACIDES ALIPHATIQUES, DU TÉTRACHLORURE DE CARBONE ET DU TÉTRACÉTATE DE PLOMB SUR LE N-BUTOXYÉTHYLÈNE

Par Mme Marcelle LEVAS

INTRODUCTION

Bien que certains éthers vinyliques soient connus depuis plus de cinquante ans, l'étude chimique et technique de ces composés et de leurs dérivés ne s'est développée que récemment à la suite des remarquables travaux de Reppe et de ses collaborateurs de la « Badische Anilin und Soda Fabrik ». Ces travaux permirent en effet de préparer industriellement, suivant la réaction :

$$HC \equiv CH + ROH \rightarrow H_2C = CH - OR,$$

toute une série d'éthers vinyliques quasi inconnus jusque-là ou qui n'étaient préparables que par des procédés de laboratoire incommodes et ne donnant que de faibles rendements.

Comme nous le verrons plus loin, cette réaction ne s'effectue bien pour les alcools inférieurs que sous pression, ce qui nécessite un appareillage spécial et la mise au point d'un certain nombre de mesures de sécurité.

Les éthers vinyliques n'étant pas encore des produits commerciaux en France au moment où nous avons commencé ce travail, nous avons

choisi par suite pour effectuer ce dernier le *n*-butoxyéthylène préparable à pression ordinaire.

Les éthers vinyliques ont une très grande réactivité due à la présence d'une double liaison activée par le groupement alcoxy et offrent par suite un vaste champ d'étude qui n'est encore que très partiellement défriché puisqu'actuellement seules l'hydrolyse et la polymérisation semblent avoir fait l'objet d'études approfondies en vue d'applications industrielles directes (préparation de l'acétaldéhyde et d'éthers polyvinyliques utilisables comme matières plastiques, colles, vernis, etc.). C'est ce qui nous a incité à étudier certaines réactions d'addition au *n*-butoxyéthylène qui feront l'objet de ce travail dont les résultats seraient très probablement facilement généralisables aux autres éthers vinyliques que l'industrie allemande est maintenant en mesure de fournir. Les réactions étudiées sont les suivantes :

1° L'addition des phénols : préparation d'acétals mixtes aryl-aliphatiques.

2° L'addition des acides aliphatiques : préparation d'esters de semi-acétals.

3° L'addition du tétrachlorure de carbone : préparation d'éthers halogénés dont l'hydrolyse mène à la β-dichloracroléine.

4° L'action du tétracétate de plomb : préparation d'un diester dont l'hydrolyse constitue un nouveau mode de formation de l'aldéhyde glycolique.

Au cours de ce travail furent également étudiées :

a) la préparation au laboratoire du *n*-butoxyéthylène,

b) les propriétés chimiques de la β-dichloracroléine.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU N-BUTOXYÉTHYLÈNE

Comme nous l'avons indiqué précédemment, on ne connaissait avant les travaux de Reppe que quelques éthers vinyliques préparés par des procédés d'application restreinte tels que (1) :

1° L'action de Na ou de Mg sur un acétal α-halogéné (2-3) :

$$CH_2Cl - CH(OC_2H_5)_2 + 2Na \rightarrow CH_2 = CH - O - C_2H_5 + ClNa + C_2H_5ONa.$$

Cette réaction a pu être généralisée à certains acétals cycliques et constituer alors un mode de préparation intéressant d'éthers vinyliques renfermant un groupement alcool (4) :

$$CH_2Br - CH\begin{matrix}O - CH_2\\ \\ O - CH_2\end{matrix} + 2Na \rightarrow CH_2 = CH - O - CH_2 - CH_2 - ONa + BrNa.$$

La préparation du dihydro 2-3 furanne de Normant (5) fait également partie de ce type de réaction :

$$\begin{matrix}{}_2HC - CHCl\\ |\quad\ |\\ {}_2HC\quad CH - OR\\ \diagdown O \diagup\end{matrix} \xrightarrow{2Na} \begin{matrix}{}_2HC - CH\\ |\quad\ \|\\ {}_2HC\quad CH\\ \diagdown O \diagup\end{matrix} + ClNa + RONa.$$

Il y a en outre dans ce cas rupture de l'hétérocycle avec formation de $CH_2ONa - CH_2 - CH = CH - OR$.

2° L'ébullition prolongée de l'acétal diéthylique avec du P_2O_5 en présence de quinoléine (6).

3° L'action de NaOH sur un sel d'alcoxyéthylammonium (7) :

$$R-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)(C_6H_5) \xrightarrow{ICH_3} [(R-O-CH_2-CH_2)(CH_3)_2(C_6H_5)N]I$$
$$\xrightarrow{NaOH} R - O - CH = CH_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 + INa + H_2O.$$

4° L'enlèvement d'une molécule d'hydracide aux éthers β-halogénés par action de la potasse solide en général (8 à 15) :

$$CH_2X - CH_2OR \rightarrow CH_2 = CH - OR + HX.$$

---

(1) Nous ne citerons que pour mémoire les brevets de Plausen (1), selon lesquels les éthers vinyliques peuvent être obtenus en faisant agir l'alcool sur le produit de la dissolution sous pression de C_2H_2 dans SO_4H_2 entre 0° et — 15° et en présence de SO_4Hg : Reppe a trouvé qu'il ne se forme dans ces conditions aucune trace d'éther vinylique.

Cette méthode permet en particulier la préparation des éthers aryl-vinyl et de l'oxyde de vinyle à partir de $(CH_2Cl - CH_2)_2O$ (4 et 5). Notons également dans ce type de réaction l'action du zinc sur certains éthers polyhalogénés (renfermant trois halogènes sur le carbone en β et un ou plus sur le carbone en α) qui conduit à l'obtention d'éther vinylique halogéné (14) :

$$CCl_3 - CHCl - OC_2H_5 + Zn \rightarrow CCl_2 = CH - OC_2H_5 + Cl_2Zn.$$

Travaux de Reppe (Badische Anilin et I. G. Farben). — Le but initial de ces travaux commencés en 1928 était la recherche de nouveaux dérivés susceptibles d'être polymérisés : les éthers vinyliques furent retenus comme pouvant donner des polymères *a priori* insaponifiables et ayant par suite des avantages pratiques particuliers ; ces recherches aboutirent à la mise au point de trois méthodes viables de préparation des éthers vinyliques ; c'est la dernière qui est la plus importante autant du point de vue scientifique que du point de vue technique : elle constitue le point de départ d'une nouvelle branche de la chimie de l'acétylène et permet de préparer relativement facilement toute une série de composés jusqu'alors difficilement accessibles ; cette nouvelle technique est maintenant connue sous le nom de « vinylation ».

1° *Décomposition thermique des acétals suivant le schéma* :

$$CH_3 - CH(OR)_2 \rightarrow ROH + CH_2 = CH - OR.$$

Cette réaction avait déjà été étudiée : Siegmund et Uchann (16) utilisaient un catalyseur au nickel et Mlle Cabanac (17) certains oxydes métalliques (ThO_2, Al_2O_3) : ces catalyseurs ne donnaient que de faibles rendements en éthers vinyliques par suite de la formation d'un grand nombre de sous-produits tels que CH_3CHO, C_2H_4, CO, CO_2, etc.

Par l'emploi de catalyseurs à base de métaux précieux tels que l'or, l'argent et le platine (18), le rendement a pu être porté à 90 o/o par rapport à l'acétal mis en œuvre.

2° *Action des alcoolates sur les halogénures de vinyle.* — Reppe montra que, contrairement à une opinion généralement admise, les halogénures vinyliques réagissent avec les alcoolates ou les alcools en présence d'hydroxydes alcalins en donnant des éthers vinyliques. Les rendements peuvent atteindre 90 o/o si l'on opère vers 80°-100° à l'autoclave et au sein d'un solvant qui est généralement l'alcool correspondant (19). On peut, en utilisant une quantité double de base (20), remplacer les halogénures de vinyle par ceux d'éthylène ou d'éthylidène plus faciles à manipuler.

3° *Action de l'acétylène sur les alcools catalysée par les alcoolates alcalins.* — On sait qu'en présence de catalyseurs acides tels que $SO_4H_2 + SO_4Hg$ ou une solution de BF_3 dans l'alcool additionnée de HgO (47), l'acétylène réagit avec les alcools pour donner des acétals. On peut supposer qu'il y a formation intermédiaire d'éther vinylique :

$$HC \equiv CH + ROH \rightarrow CH_2 = CH - OR \xrightarrow{ROH} CH_3 - CH(OR)_2.$$

Reppe (21) montra que si l'on utilise par contre un catalyseur alcalin, un alcoolate de Na par exemple, la réaction s'arrête au stade éther vinylique. Cette réaction ne se faisant bien en général en phase liquide que vers 150°-160°, on conçoit qu'il faille pour préparer les éthers vinyliques des alcools inférieurs opérer sous pression, c'est-à-dire dans des conditions jugées autrefois irréalisables par suite du danger que représente l'emploi de l'acétylène sous pression.

Une étude poussée de la décomposition de l'acétylène et la mise au point de mesures de sécurité (1) en permit cependant la réalisation à l'échelle industrielle. Reppe montra également par la suite que l'on pouvait vinyler d'autres types de composés tels que les mercaptans (préparation de thioéthers vinyliques), les acides organiques (préparation d'esters vinyliques), les amines (préparation de N-vinyl-amines), NH_3 (préparation de la méthyl-2 éthyl-5 pyridine), les amides (préparation de N-vinyl-amides), etc.

Dans le cas des alcools, il suffit de leur ajouter avant de faire agir l'acétylène une petite quantité de sodium ou d'hydroxyde alcalin ou même d'un sel alcalin d'acide faible tel que CNK.

Ce mode de vinylation est applicable à presque (2) tous les composés hydroxylés : alcools, phénols, glycols, glycérol, sorbite, pentaérythrite, aminoalcools, etc.

Les composés à point d'ébullition élevé peuvent être vinylés à la pression ordinaire. Les alcools inférieurs le sont sous pression d'un mélange d'acétylène et d'azote (20 kg./cm² pour CH_3OH, 10 kg./cm² pour C_2H_5OH par exemple), comme nous l'avons déjà précisé antérieurement. On peut aussi pour ces alcools opérer à la pression ordinaire en dissolvant dans l'alcool une quantité de potasse telle que le point d'ébullition du mélange atteigne la température de vinylation (22) : c'est ce procédé moins intéressant du point de vue technique

(1) Conduites et appareils exempts de toute trace d'oxygène ; appareils éprouvés à des pressions dépassant dix fois la pression de travail. Utilisation d'un mélange d'acétylène et d'azote renfermant au maximum 60 o/o d'acétylène ; pas de cuivre dans l'appareillage.

(2) Selon Reppe la vinylation échouerait dans le cas des alcools α-éthyléniques (alc. allylique ou crotylique par exemple). Paul et ses collaborateurs (25) ont cependant obtenu récemment l'éther vinylallylique avec un rendement de 71 o o en faisant agir sous une pression de 15 atm. C_2H_2 sur de l'alcool allylique renfermant 30 o/o d'allylate de potassium.

que la vinylation sous pression étant donné la grande quantité de potasse utilisée, que nous avons employé pour préparer au laboratoire le *n*-butoxyéthylène nécessaire à nos essais.

On peut également faire passer un mélange d'acétylène et de vapeurs d'alcool sur un catalyseur fortement basique (chaux sodée par exemple) à des températures comprises entre 150° et 350° (23). Ce dernier procédé n'a pas atteint l'importance technique du premier (vinylation en phase liquide). Dans le cas des phénols, on peut également utiliser comme catalyseur en phase gazeuse un sel organique de zinc ou de cadmium (acétate ou naphténate par exemple) (1) (24).

Résultats de nos travaux. — Les recherches de Reppe furent décrites dans des brevets ne paraissant que sous forme de résumés dans les périodiques scientifiques. Nous ne disposions par suite d'aucun mode opératoire précis ce qui nous amena à étudier la préparation au laboratoire du *n*-butoxyéthylène par condensation de l'acétylène avec l'alcool butylique en phase liquide et en phase gazeuse. Précisons tout de suite que seul le premier procédé nous donna des résultats satisfaisants.

a) *Vinylation en phase liquide.* — Il est préférable pour effectuer cette réaction d'utiliser un récipient en fer, le verre étant attaqué à chaud par le mélange d'alcool et de potasse. L'appareil que nous avons employé était constitué par un récipient cylindrique en fer de 2,5 litres de capacité chauffé électriquement et portant trois tubulures. La tubulure centrale laissait passer la tige d'un agitateur mécanique, l'étanchéité étant assurée par un joint de mercure; la deuxième tubulure portait le tube d'arrivée de l'acétylène ayant barboté dans un laveur à SO_4H_2 et provenant d'une bouteille du type commercial courant, le tube débouchant au-dessus du liquide réactionnel de façon à éviter toute obturation au cours de l'opération, la saturation du liquide par le gaz se faisant grâce à une violente agitation; enfin la troisième tubulure portait une colonne Vigreux de 20 cm. reliée à un réfrigérant descendant aboutissant par l'intermédiaire d'un tube en Y à une ampoule à décanter permettant de soutirer le liquide condensé sans interrompre l'opération. La deuxième branche du tube en Y était reliée à un tube de verre plongeant dans une garde de mercure jouant le rôle de soupape et permettant d'établir à l'intérieur de l'appareil

(1) En phase liquide et en présence de ces catalyseurs, on n'obtient pas dans le cas des phénols des éthers vinyliques mais des oxystyrolènes qui se polymérisent immédiatement en produits résineux; les éthers vinyliques initialement formés subissent probablement dans ces conditions un réarrangement analogue à ceux étudiés par Claisen :

$$C_6H_5 - O - CH = CH_2 \rightarrow C_6H_4\begin{cases} OH \\ CH = CH_2 \end{cases}$$

une pression d'environ 2 cm. de mercure. Un thermomètre placé dans une gaine plongeant dans le liquide et soudée sur le récipient en fer indiquait, avec une précision suffisante, la température de réaction.

Pour la mise en route on introduisit dans le récipient 865 g d'alcool *n*-butylique redistillé et 183 g. de KOH fraîchement fondue. Après avoir purgé l'ensemble de l'appareil par un courant d'acétylène et mis l'agitateur en route, on chauffe graduellement le mélange à 110°-120° et admet l'acétylène de façon à maintenir à l'intérieur une surpression, lue sur un manomètre intercalé dans le circuit d'arrivée, de 1 à 2 cm. de mercure. La vitesse d'arrivée du gaz dépend évidemment de la vitesse d'absorption par le mélange ; quand cette absorption ne se fait plus que très lentement, on distille l'éther formé en élevant la température et en recueillant ce qui distille jusque 100° environ ; on laisse ensuite refroidir le récipient jusque vers 120°-130° et l'on maintient à nouveau à cette température. Au début de l'opération la vitesse d'absorption est toujours faible et il est bon de distiller assez souvent (on recueille alors presque uniquement de l'eau). Par la suite 2 à 3 distillations par jour suffisent, le distillat ne renferme sensiblement plus d'eau et le rendement horaire en éther vinylique est nettement meilleur. Ces observations montrent bien que c'est le butylate de potassium formé avec production d'eau aux dépens de la potasse et d'une partie de l'alcool, et non la potasse elle-même qui agit comme catalyseur dans cette réaction : la même observation fut faite à propos de nos essais en phase gazeuse. Cette préparation peut être faite d'une façon quasi ininterrompue : il suffit d'ajouter de temps en temps (tous les jours par exemple) une quantité d'alcool équivalente à l'éther recueilli. On peut même, lorsque l'appareil est convenablement réglé, laisser l'absorption de C_2H_2 se poursuivre sans surveillance durant la nuit.

Les distillats obtenus sont, après élimination éventuelle de l'eau par décantation, redistillés à l'aide d'une colonne Vigreux de 70 cm. de longueur utile, ce qui donne :

1° Un hétéroazéotrope eau-butoxyéthylène passant vers 74°-76° et qui se scinde par repos en deux couches.

2° Du butoxyéthylène brut renfermant un peu d'alcool butylique entre 90° et 94° que l'on rectifie (E 93°). Les dernières traces d'alcool butylique peuvent être éliminées si nécessaire, suivant la méthode décrite p. 15.

3° Un résidu constitué par l'alcool butylique entraîné que l'on peut recycler.

Le rendement horaire en éther vinylique qui n'est que de 5 à 8 cm^3 les premiers jours, s'élève par la suite à 20 cm^3 environ pour s'abaisser progressivement au bout d'une dizaine de jours. Il se forme au cours de cette condensation un peu d'acétal dibutylique que l'on peut isoler du résidu se trouvant dans le récipient en fin d'opération.

b) *Vinylation en phase gazeuse.* — On fit passer un courant d'acétylène ayant barboté dans un saturateur à alcool butylique chauffé électriquement vers 115°, dans un tube (longueur 1 m.; diamètre 2 cm.) rempli de chaux sodée préparée extemporanément et placé dans un four électrique maintenu au voisinage de 265°. Un compte-bulles placé après le réfrigérant en queue d'appareil montra qu'il n'y avait sensiblement pas d'acétylène fixé durant la première heure de passage, mais on constata par contre que la quantité d'alcool condensé après refroidissement des gaz sortants était nettement inférieure à celle qui avait disparu dans le saturateur. La fixation de l'acétylène commença peu après et l'on obtint du butoxyéthylène avec un rendement horaire bien supérieur à celui obtenu dans nos essais de vinylation en phase liquide puisqu'en une heure on recueillit 70 cm³ d'un liquide renfermant 35 cm³ de butoxyéthylène (l'afflux d'acétylène étant réglé à une vitesse telle que ce gaz soit en léger excès par rapport à l'alcool combiné). Il nous fut malheureusement impossible de continuer pendant plusieurs heures cette opération, la perte de charge provoquée par la colonne de chaux sodée devenant de plus en plus grande jusqu'à empêcher le passage des gaz entrant dans le tube : un examen de cette colonne après refroidissement nous montra que cette résistance accrue était due à un foisonnement de la chaux sodée éteinte par l'eau provenant de la réaction :

$$C_4H_9OH + NaOH \rightarrow C_4H_9ONa + H_2O,$$

réaction qui permet d'interpréter la disparition d'une partie de l'alcool observée lors de la mise en route. L'emploi de divers artifices tels que l'utilisation d'une plus faible densité de remplissage initiale, l'emploi d'une chaux sodée non calcinée ou d'une chaux sodée diluée par de la ponce ou de la magnésie, le remplissage du tube par de la chaux sodée chargée de butylate provenant de l'essai décrit ci-dessus et préalablement désagrégée, etc., ne nous donna pas satisfaction ce qui nous fit, malgré ses promesses, abandonner ce procédé au laboratoire.

CHAPITRE II

CONDENSATION DU N-BUTOXYÉTHYLÈNE AVEC LES PHÉNOLS. PRÉPARATION D'ACÉTALS MIXTES ARYL-ALIPHATIQUES

Les acétals mixtes aliphatiques et surtout aryl-aliphatiques sont des corps relativement mal connus dont aucune méthode générale de préparation n'a encore été décrite. Seuls quelques formals mixtes furent obtenus sans trop de difficulté par action des phénates ou des

alcoolates sur les éthers α-halogénés (26) préparés par action de ClH sur un mélange d'alcool et de HCHO (ou de ses polymères) :

$$HCHO + ROH + ClH \rightarrow R-O-CH_2Cl + H_2O.$$

$$R-O-CH_2Cl + R'ONa \rightarrow CH_2\begin{matrix}OR\\OR'\end{matrix} + ClNa.$$

A partir de CH_3-O-CH_2Cl on prépara également des formals mixtes primaire-tertiaire par action sur un alcool tertiaire en présence de pyridine (27) et des formals halogénés par action sur une épihalohydrine en présence de Cl_2Hg (28) :

$$R-O-CH_2Cl + CH_2\!-\!CH\!-\!CH_2Cl \rightarrow CH_2\begin{matrix}OR\\O-CH(CH_2Cl)_2\end{matrix}.$$

Les acétals mixtes dérivant des aldéhydes autres que HCHO sont encore moins nombreux : Geuther et Bachmann (29) prétendirent avoir préparé de petites quantités de l'acétal mixte méthyl-propyl en chauffant à 120° un mélange d'acétal diméthylique et d'alcool propylique, mais Rübenkamp (30) mit en doute l'identité des produits ainsi préparés ; l'action sur les alcools d'éthers du type R — O — CHX — R permet évidemment d'obtenir ces acétals, mais cette méthode est ici beaucoup moins intéressante que dans le cas des formals car l'éther de départ est assez souvent difficilement accessible : Leimu (31) a préparé ainsi toute une série d'acétals mixtes dérivant de CH_3CHO.

Résultats de nos travaux. — Nous avons trouvé que l'on pouvait *préparer facilement les acétals mixtes aryl-aliphatiques par condensation des phénols avec le* n-*butoxyéthylène suivant la réaction :*

$$CH_2=CH-OC_4H_9 + ArOH \rightarrow CH_3-CH\begin{matrix}OC_4H_9\\OAr.\end{matrix}$$

Cette réaction est en général assez lente et nous avons cherché un catalyseur sélectif qui en accroisse la vitesse sans toutefois provoquer la polymérisation si facile de l'éther vinylique. Cette recherche nécessita une étude systématique assez longue qui montra que :

1° *Le meilleur catalyseur* de tous les composés minéraux essayés est l'*acide orthophosphorique :* il permet d'obtenir sans chauffage un très bon rendement en acétal (de l'ordre de 70 o/o par rapport à l'éther vinylique au bout de quelques heures).

2° *La masse de catalyseur utilisée n'est pas sans importance et qu'il faut n'en utiliser en général qu'une très petite quantité* (de l'ordre de quelques milligrammes pour 10 g. d'éther vinylique) si l'on veut réduire au maximum la polymérisation.

3° Les divers phénols ont une réactivité différente : dans le cas des crésols par exemple, c'est l'isomère le moins acide, l'ortho-crésol, qui réagit le plus difficilement comme on pouvait s'y attendre *a priori*.

I. Condensation butoxyéthylène-phénol ordinaire. — 1° *En l'absence de catalyseur :* à température ordinaire la réaction est lente. Le rendement croît avec le temps de réaction et semble indépendant de la nature du vase de réaction (pyrex-platine) et de l'éclairement (lumière du jour ou obscurité). On ne constate pas de polymérisation notable. A 100° la réaction est beaucoup plus rapide comme le montre le tableau suivant qui résume quelques-uns de nos essais (rendement par rapport au butoxyéthylène) :

Temps de réaction	Température	Rendement en acétal	Butoxyéthylène inaltéré
—	—	—	—
3 heures	t. o.	18 à 25 o/o	47 à 54 o/o
5 à 6 heures	t. o.	33 o/o	40 o/o
3 heures	100°	68 à 70 o/o	—

2° *En présence de catalyseur :* le tableau suivant résume les résul-

Catalyseur		Rdt par rapport à l'éther vinylique	
		Acétal	Polymères
PO_4H_3 à 85 o/o. . . .	3,1	66,6 o/o	traces
»	19	65	»
Cl_2Hg.	3,7	59,5	9,4
»	159	62	10,5
P_2O_5	2	58	14,7
Cl_2Zn sec	8,9	57	13,6
Cl_4Sn anh.	3	52	30,5
»	9,3	28	51
Cl_3Al.	2,7	49	15,8
$POCl_3$.	1,2	48	19,6
ClH 22° B	11,3	41	21
CH_3CO_2H.	9	24,3	traces
ClHN.	2,9	22	»
Complexe :			
BF_3—$(C_2H_5)_2O$* . . .	2,8	12,8	71,2
Cl_3Fe anh.	11,5	0	41,4
ClO_4H 65 p/o	10	0	13,8
SO_4H_2 65° B.	2,7	0	15,8

* Ce composé d'addition équimoléculaire (E 126°) s'obtient facilement en faisant barboter du fluorure de bore dans l'éther ordinaire (32).

tats de nos essais relatifs à la condensation à température ordinaire de 20 g. de phénol (0,21 mol.) avec 10 g. d'éther vinylique (0,1 mol.). Notons tout de suite que dans ces essais on ne retrouva pas d'éther inaltéré sauf avec ClH N et CH_3CO_2H (47 et 50 o/o respectivement).

Il faut remarquer que :

a) PO_4H_3 est le meilleur catalyseur et permet d'atteindre sans chauffage les rendements qui ne furent obtenus en l'absence de catalyseur qu'en chauffant à 100°. ClH N et CH_3CO_2H ne semblent avoir aux concentrations utilisées aucune activité catalytique.

b) L'emploi d'une plus forte proportion de catalyseur ne nuit pas dans le cas de PO_4H_3 et de Cl_2Hg. Par contre, avec Cl_4Sn on observe une nette diminution du rendement en acétal due à une augmentation de la polymérisation.

c) Dans le cas de PO_4H_3, l'action sur le condensat de NaOH à 10 o/o qui précède la distillation ne sépare que l'excès de phénol. Par contre avec Cl_3Fe, ClO_4H, et SO_4H_2 (rendement en acétal nul), il se forme une assez grande quantité de produits de condensation solubles dans la soude mais qui se décomposent à la distillation, même sous pression réduite.

d) La distillation du condensat après traitement par la soude donne toujours une tête (1 à 2 g. lorsqu'on utilise 10 g. d'éther vinylique) d'un liquide incolore qui fut identifié comme étant de l'acétal dibutylique E_{14} 75°-76° ; E_{757} (non corrigé) 184°-186° ; n_D^{15} 1,4111 ; d_4^{15} 0,839.

C'est la présence de cet acétal qui attira notre attention sur l'alcool butylique qui subsiste toujours même après plusieurs rectifications dans le butoxyéthylène préparé par la méthode de Reppe et qui nous amena par la suite à rechercher un mode chimique de purification de cet éther (voir chapitre III); cet acétal, résultant de l'action sur une partie de l'éther vinylique en présence de catalyseur de cet alcool butylique, n'est pas gênant dans le cas présent car il bout beaucoup plus bas que les acétals mixtes attendus. Il faut toutefois remarquer que les rendements en acétals indiqués plus haut sont par suite des minima ; l'emploi d'un éther vinylique purifié suivant le mode opératoire indiqué page 15 les améliorerait sans aucun doute.

II. Condensation butoxyéthylène-crésols. — Le paracrésol se comporte sensiblement comme le phénol ordinaire. Par contre, dans le cas de l'ortho et surtout du métacrésol, seule la catalyse par PO_4H_3 permet d'obtenir de bons rendements. Il est même nécessaire, pour l'orthocrésol, d'utiliser soit de plus grandes quantités de PO_4H_3, soit une température de l'ordre de 100°.

	Conditions de condensation	Rendement en acétal	Ether n'ayant pas réagi
p-crésol	sans catal. . . 3 h. à 100°	74 o/o	o
	PO_4H_3 6,3 mg. . 3 h. à t. o.	72	o
m-crésol	sans catal. . . 3 h. à 100°	58 à 59,5 o o	o
	PO_4H_3 3,7 mg. . 3 h. à t. o.	73	o
o-crésol	sans catal. . . 3,45 h. à 100°	36,4	27,6
	PO_4H_3 4,1 mg. . 3,25 h. à t. o.	23,2	49,4
	PO_4H_3 22,3 mg. . 3 h. à t. o	74,2	o
	PO_4H_3 4,7 mg. . 1 h. à 100°	70,5	o

III. Caractéristiques des acétals $CH_3 - CH(OAr)(OC_4H_9)$. — Théoriquement la condensation pourrait mener soit à un acétal, soit à un diéther de glycol :

$$CH_2=CH-OC_4H_9 + ArOH \begin{cases} CH_3-CH(OC_4H_9)(OAr) \\ ArO-CH_2-CH_2-OC_4H_9. \end{cases}$$

L'hydrolyse par SO_4H_2 à 2 o/o montre que les produits obtenus ont la structure d'un acétal : elle provoque en effet un dégagement de CH_3CHO et donne une solution d'où l'on peut isoler de l'alcool butylique et du phénol.

Ar	E_{12}	n_D^{14}	d_4^{14}	R. M. théorique	R. M. trouvée
Phényle . . .	113,5	1,4849	0,9660	57,30	57,55
p-crésyle . . .	126,5	1,4845	0,9538	61,92	62,44
m-crésyle . . .	125	1,4853	0,9546	—	62,47
o-crésyle . . .	120,5	1,4853	0,9562	—	62,37

Partie expérimentale.

1° *Condensation en l'absence de catalyseur.* — Il suffit de mélanger 20 g. de phénol avec 7 à 10 g. de l'éther vinylique (il n'y a pas d'élévation sensible de la température), puis selon le cas d'abandonner à température ordinaire ou de chauffer au bain-marie bouillant le ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. Il est nécessaire d'utiliser un matériel rigoureusement propre si l'on veut obtenir des résultats concordants : on a vu en effet l'influence que peuvent avoir sur cette condensation d'infimes quantités de certains corps. Le mélange reste incolore sauf dans le cas de l'orthocrésol où il jaunit

au cours du chauffage. Après condensation, on agite le mélange avec 75 cm³ de soude à 10 o/o de façon à éliminer les composés phénoliques, sèche la couche organique sur Cl_2Ca, fractionne sous pression ordinaire pour éliminer l'éther vinylique inaltéré, puis sous vide.

2° *Condensation en présence de catalyseur.* — Au phénol (porté à 40° dans le cas du phénol ordinaire, pris à température ordinaire dans le cas des crésols qui sont liquides ou facilement en surfusion) ayant dissous le catalyseur, on ajoute peu à peu l'éther vinylique ; il y a élévation de la température que l'on maintient au-dessous de 50° en refroidissant si nécessaire, puis l'on continue comme ci-dessus. Quand on utilise PO_4H_3 les condensats restent incolores dans le cas du phénol, du para et du métacrésol ; ils deviennent jaunes (condensation à température ordinaire) ou bruns (condensation à 100°) dans le cas de l'orthocrésol. Quand on utilise des catalyseurs provoquant la polymérisation de l'éther vinylique on obtient des condensats dont la coloration peut varier du rose (faible proportion de polymères : cas de Cl_2Hg, P_2O_5) au brun (rendement en acétal nul : cas de Cl_3Fe, ClO_4H, SO_4H_2).

CHAPITRE III

CONDENSATION DU N-BUTOXYÉTHYLÈNE AVEC LES ACIDES ALIPHATIQUES PRÉPARATION D'ESTERS DE SEMI-ACÉTAL

On ne connaissait jusqu'ici que quelques esters de semi-acétal qui avaient été préparés par des procédés non généraux tels que :

1° L'action d'un sel d'acide gras sur un éther α-halogéné, méthode surtout utilisable pour les esters de semi-formals (35) :

$$R-O-CH_2Cl + RCO_2Na \rightarrow CH_2\begin{matrix}OR\\ O-CO-R\end{matrix} + ClNa.$$

2° Le long chauffage d'un acétal avec l'anhydride acétique (34).

3° L'action du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique sur un alcoolate d'aldéhyde (35) lorsque celui-ci est isolable (cas du chloral par exemple).

On pourrait également penser les préparer par action d'un alcool sur un ester vinylique suivant :

$$R-CO_2-CH=CH_2 + ROH \rightarrow \begin{matrix}R-CO_2\\ R-O\end{matrix}\!\!>CH_2-CH_3$$

mais le stade ester de semi-acétal est en fait dépassé comme il a été montré dans un mémoire récent (36) et l'on obtient l'acétal avec mise en liberté de l'acide.

Résultats de nos travaux. — *Nous avons trouvé que l'on pouvait préparer facilement et avec de bons rendements des esters de semi-acétal par condensation des acides aliphatiques avec le butoxy-éthylène suivant la réaction :*

$$CH_2=CH-OC_4H_9 + R-CO_2H \rightarrow CH_3-CH\begin{matrix}OC_4H_9\\ O-CO-R.\end{matrix}$$

Il y a une assez grande différence de comportement entre l'acide formique et ses homologues supérieurs qui ont des constantes d'acidité beaucoup plus faibles : l'acide formique réagit facilement en l'absence de catalyseur ; par contre les acides acétique, propionique et butyrique ne s'additionnent à l'éther vinylique que lentement dans ces conditions.

Pour ces derniers nous avons trouvé que de petites quantités de PO_4H_3 *permettent d'accroître la vitesse de réaction ; cette vitesse croît d'ailleurs avec la masse de catalyseur utilisée, tant que la concentration en* PO_4H_3 *n'atteint pas un seuil au delà duquel le rendement en ester reste sensiblement constant.* Il est à noter d'autre part que dans le cas de l'acide formique le mode opératoire a une très grande importance : si l'on additionne l'éther à l'acide, le rendement en ester est faible car il se forme surtout des produits supérieurs. Par contre, on obtient de bons rendements en ajoutant goutte à goutte l'acide au butoxyéthylène.

Le tableau suivant résume les résultats de nos essais :

	PO_4H_3 à 85 o/o en mg.	Temps de réaction	Rend. (o/o) en ester par rapport à l'éther vinylique	Ether inaltéré récupéré à la distillation (o/o)
HCO_2H	0	30 min.	66	0
	0	30 min.	22,4	0
CH_3CO_2H	0	1,30 h.	38,3	42
	0	3 h.	52	32
	2,6	1,30 h.	52	29
	3,7	»	68,7	20
	5,4	»	71,4	14
	8,9	»	77,5	7
	35,3	»	82,5	0
	51,1	»	83,7	0
	71,2	»	83,5	0
$C_2H_5CO_2H$	0	»	7	82
	14,8	»	62	26
	44,4	»	86,5	0
$n-C_3H_7CO_2H$	0	»	traces	81
	44,7	»	84,6	0
	65,8	»	85,2	0

Remarque. — Nous avons déjà signalé (voir chapitre II) que le butoxyéthylène préparé selon la méthode de Reppe renferme de l'alcool butylique qu'il est ici nécessaire d'éliminer complètement : en effet PO_4H_3 catalyserait l'addition de cet alcool sur une partie de l'éther vinylique avec formation d'acétal dibutylique difficilement séparable des esters de semi-acétal, en particulier dans le cas des acides acétique et propionique (points d'ébullition voisins). Plusieurs rectifications successives ne suffisent pas : du butoxyéthylène rectifié trois fois à la colonne Robert ne donna avec CH_3CO_2H qu'un ester à 91 o/o de pureté (déterminée par dosage alcalimétrique). Peut-être y a-t-il formation d'un azéotrope entre l'alcool butylique et le butoxyéthylène : nous avons constaté en effet que le point d'ébullition de l'éther vinylique était dans ce cas de 92°75 tandis que le butoxyéthylène purifié par le procédé décrit ci-dessous passait à 93°. Nous avons alors utilisé pour séparer cet alcool la réaction qui le rendait gênant dans nos condensations : il suffit en effet de distiller le butoxyéthylène en présence d'une trace de PO_4H_3 (10 mg. pour 200 cm^3) pour obtenir un produit pur permettant la préparation d'esters ayant d'emblée des titres de 97-99 o/o, l'acétal dibutylique formé restant en totalité dans la queue de distillation.

Il est également nécessaire d'utiliser des acides bien exempts d'eau qui pourrait provoquer sous l'influence de PO_4H_3 l'hydrolyse d'un peu de l'éther vinylique avec formation d'alcool : pour CH_3CO_2H le chauffage avec de l'anhydride acétique suivi d'une distillation se révéla plus pratique et plus efficace que la cristallisation fractionnée de l'acide cristallisable commercial.

Caractéristiques des esters de semi-acétals $CH_3-CH\begin{matrix}OC_4H_9\\O-CO-R\end{matrix}$. — Ce sont des liquides d'odeur agréable, non distillables sans décomposition sous la pression ordinaire.

R	E_{13} (°C)	n_D^{20}	d_4^{20}	R. M. théorie	R. M. trouvée
H	49-49,5	1,4014	0,9361	37,82	37,92
CH_3	59	1,4024	0,9195	42,44	42,41
C_2H_5	70,5-72,5	1,4065	0,9094	47,06	47,06
n-C_3H_7	83,5-84,5	1,4110	0,9024	51,68	51,75

Ils s'hydrolysent par l'eau avec formation d'éthanal, d'alcool et d'acide que l'on peut titrer par la soude en présence de phénolphta-

léine. La formation d'éthanal montre bien qu'il s'agit d'esters de semi-acétal (I) et non d'esters de glycol (II) :

$$CH_2=CH-OC_4H_9+R-CO_2H\begin{cases}\nearrow CH_3-CH(OC_4H_9)(O-CO-R) & (I)\\ \searrow R-CO-O-CH_2-CH_2-OC_4H_9. & (II)\end{cases}$$

L'hydrolyse est lente et d'autant plus difficile que la masse moléculaire est plus élevée : pour les esters formique et acétique l'hydrolyse est totale à froid au bout de quelques heures si l'on agite assez souvent; pour les esters propionique et butyrique elle est encore incomplète après un temps de contact d'une douzaine d'heures avec l'eau (taux d'hydrolyse de 10 o/o seulement dans ces conditions pour l'ester butyrique) : on peut l'accélérer en chauffant la solution au bain marie bouillant ce qui permet de la rendre totale au bout de 1 h. 30 environ. Par contre, en milieu homogène hydroalcoolique l'hydrolyse est beaucoup plus rapide et les titrages peuvent être rapidement terminés, mais on constate alors que la quantité d'acide libérée est systématiquement plus faible que celle obtenue lors de l'hydrolyse par l'eau seule : il se superpose très probablement dans ce cas à l'hydrolyse un début d'alcoolyse.

R	Acide libéré par hydrolyse d'une molécule d'ester	
	par l'eau pure	par l'alcool à 60°
H	0,98 mol.	
CH_3	0,99	0,875
C_2H_5	0,97	0,91
n-C_3H_7	0,97	0,91

Partie expérimentale.

I. Condensation du butoxyéthylène avec les acides acétique, propionique et butyrique. — A 0,1 mol.-g. d'acide ayant éventuellement dissous le catalyseur on ajoute en une seule fois 0,06 mol.-g. d'éther vinylique; l'élévation de température nulle ou faible lorsqu'on opère en l'absence de catalyseur (4 à 5° dans le cas de CH_3CO_2H) peut atteindre 20° à 40° quand on utilise 30 à 50 mg. de PO_4H_3. Après repos un certain temps à la température ordinaire, on agite le condensat incolore avec 30 cm³ de CO_3K_2 à 40 o/o, décante le plus rapidement possible de façon à éviter l'hydrolyse de l'ester de semi-acétal, sèche sur Cl_2Ca

et distille sous pression réduite. Les résidus de distillation sont très faibles (0,2 à 0,4 g.).

II. Condensation du butoxyéthylène avec l'acide formique. — Nous avons vu que dans ce cas, si l'on voulait un bon rendement en ester de semi-acétal il fallait additionner l'acide par petites portions à l'éther vinylique et non l'inverse : les premières additions provoquent une élévation rapide de la température qui peut atteindre 70° pour décroître ensuite assez rapidement. Le condensat reste incolore. On continue ensuite comme précédemment.

CHAPITRE IV

CONDENSATION DU N-BUTOXYÉTHYLÈNE AVEC LE TÉTRACHLORURE DE CARBONE PRÉPARATION DE LA β-DICHLORACROLÉINE

Kharasch, Jensen et Urry ont montré (37-38-39) que les peroxydes d'acycle ou une lumière de longueur d'onde appropriée catalysent l'addition des tri et tétrahalogénométhanes aux oléfines renfermant une double liaison terminale.

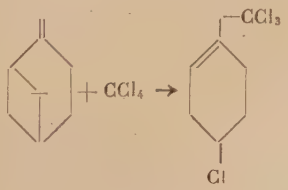
Les modalités de la réaction et la nature des composés obtenus dépendent essentiellement de l'halogénure utilisé.

a) CCl_4 et CBr_4 mènent à des composés d'addition équimoléculaire du même type (1) :

$$R-CH=CH_2 + CX_4 \rightarrow R-CHX-CH_2-CX_3.$$

On constate toutefois que dans le cas de CCl_4 il y a toujours formation d'une quantité plus ou moins grande de composés résultant de la condensation d'une molécule de CCl_4 avec deux ou plusieurs molécules d'oléfine ; cette formation de produits supérieurs peut être même prédominante dans certains cas : ainsi le styrolène ne donne qu'un polymère chloré avec CCl_4, tandis qu'avec CBr_4 on obtient avec un

(1) Dupont, Dulou et Clément ont toutefois trouvé que CCl_4 s'additionne au nopinène suivant un mécanisme un peu différent (40).



excellent rendement (96 o/o) le tétrabromo-1.1,1.3 phényl-3 propane. D'autre part, les réactions d'addition de CBr_4 peuvent être catalysées par la lumière visible, tandis que CCl_4 nécessite l'emploi d'un rayonnement ultra-violet.

b) $CHCl_3$ et $CHBr_3$ donnent (avec des rendements beaucoup moins bons que ceux que l'on obtient avec les tétrahalogénures) des composés d'addition nettement différents.

$$R-CH=CH_2 + CHCl_3 \rightarrow R-CH_2-CH_2-CCl_3$$
$$R-CH=CH_2 + CHBr_3 \rightarrow R-CHBr-CH_2-CHBr_2.$$

c) Ce type d'addition fut par la suite étendu à divers chlorobromures de carbone et même à certains éthers-sels α-halogénés.

$$R-CH=CH_2 + CHCl_2Br \rightarrow R-CHBr-CH_2-CHCl_2 \quad (41)$$
$$R-CH=CH_2 + CCl_2Br_2 \rightarrow R-CHBr-CH_2-CBrCl_2 \quad (41)$$
$$R-CH=CH_2 + CCl_3Br \rightarrow R-CHBr-CH_2-CCl_3 \quad (42\text{-}43)$$
$$R-CH=CH_2 + R-CHBr-CO_2C_2H_5 \rightarrow R-CHBr-CH_2-CHR-CO_2C_2H_5 \quad (44)$$
$$R-CH=CH_2 + CHCl_2-CO_2CH_3 \rightarrow R-CH_2-CH_2-CCl_2-CO_2CH_3 \quad (45)$$
$$R-CH=CH_2 + CCl_3COCl \rightarrow R-CHCl-CH_2-CCl_2-COCl \quad (45)$$

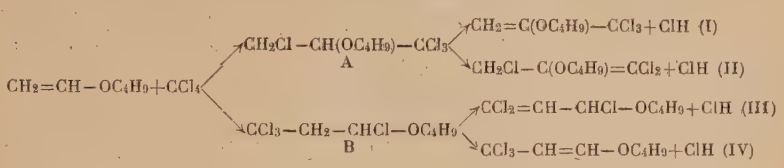
Résultats de nos travaux. — *Nous avons tenté de généraliser ce type de réaction aux éthers vinyliques en étudiant l'addition de* CCl_4 *au* n-*butoxyéthylène*. Etant donné la grande réactivité de cet éther, nous craignions d'avoir surtout une polymérisation comme celà se produit avec l'acrylate de méthyle ou le styrolène (38). En fait, il ne se forme que relativement peu de produits supérieurs et *nous avons trouvé qu'en présence de peroxyde de benzoyle,* CCl_4 *réagit facilement avec le* n-*butoxyéthylène pour donner avec un bon rendement (65 o/o par rapport au butoxyéthylène) un composé d'addition équimoléculaire. Ce composé tétrachloré est peu stable : il se détruit très facilement avec perte de* ClH *et production d'un dérivé éthylénique trichloré ;* il faut pour l'obtenir à l'état pur, le distiller sous une pression de quelques dixièmes de millimètre bien que son point d'ébullition soit relativement bas : c'est un liquide incolore, n'ayant qu'une très légère odeur de ClH quand il est fraîchement distillé, $E_{0,23}$ 51°-52° ; n_D^{20} 1,4706 ; d_4^{20} 1,261 ; R. M. trouvé 56,24, calculé 55,64 ; Cl o/o trouvé 54,88, théorie pour $C_7H_{12}OCl_4$ 55,90 (1).

Pour obtenir rapidement le dérivé trichloré, il suffit de chauffer vers 130° le dérivé tétrachloré ou même directement le condensat, puis de distiller : c'est un liquide incolore fumant à l'air, E_{11} 97°-98° ;

(1) La teneur en chlore un peu faible et la réfraction moléculaire un peu trop élevée montrent que ce composé doit encore renfermer, malgré les précautions prises, un peu de produit de décomposition trichloré.

n_D^{17} 1,475 (1) ; $d_4^{17,5}$ 1,217 ; R. M. calculé pour $C_7H_{11}OCl_3$: 50,29 ; trouvé : 50,30 ; Cl o/o théorie 48,96 ; trouvé 48,75. Le rendement d'une décomposition thermique d'un échantillon de dérivé tétrachloré pur atteignit 75 o/o par rapport à ce dernier. Les rendements des décompositions directes du condensat initial furent compris entre 51 et 64,5 o/o par rapport au butoxyéthylène mis en œuvre.

Structure des composés tri et tétrachlorés obtenus. — A priori, la condensation peut mener à deux isomères A et B d'où peuvent dériver théoriquement quatre isomères trichlorés :



L'étude des propriétés des produits obtenus montre que le dérivé tétrachloré a la structure B et le dérivé trichloré la formule III, c'est-à-dire que ce sont des éthers α-halogénés.

En effet :

1° Comme la plupart des éthers α-halogénés, ces deux composés sont hydrolysables : le dérivé trichloré s'hydrolyse très rapidement à froid (l'hydrolyse de 1 g. de produit par 25 cm³ d'eau est totale au bout de quelques minutes) en libérant un ClH par molécule ; on peut en faire un dosage alcalimétrique en utilisant toutefois un indicateur virant à un *p*H inférieur à 7 (l'hélianthine par exemple) : en effet, dès que le milieu devient légèrement basique (cas du dosage en présence de phénolphtaléine dont la zone de virage est comprise entre 8,2 et 10 par exemple) un deuxième atome de chlore entre en réaction et le dosage manque de netteté. L'équation d'hydrolyse serait donc la suivante :

$$CCl_2=CH-CH\begin{cases}OC_4H_9\\Cl\end{cases} + H_2O \rightarrow CCl_2=CH-CHO + C_4H_9OH + ClH. \quad (V)$$

L'hydrolyse du dérivé tétrachloré, très lente à froid, s'effectue assez rapidement vers 100° : on constate que dans ces conditions ce composé libère sensiblement deux ClH par molécule (exactement 1,904 mol. au bout d'une heure dans le cas d'une dilution du produit dans 50 fois son poids d'eau). Il est probable que l'aldéhyde trichloro-

(1) On a constaté que l'indice de réfraction d'une même goutte de ce composé pris à quelques instants d'intervalle diminue légèrement avec le temps : une série de mesures effectuées sur une même goutte donna par exemple à 17°5 des valeurs comprises entre 1,4762 et 1,4746.

propionique qui devrait se former est instable et se décompose rapidement avec perte de ClH.

$$CCl_3 - CH_2 - CH\begin{matrix}OC_4H_9\\Cl\end{matrix} \rightarrow CCl_3 - CH_2 - CHO + C_4H_9OH + ClH. \quad (VI)$$

$$CCl_3 - CH_2 - CHO \rightarrow CCl_2 = CH - CHO + ClH. \quad (VII)$$

2° Les réactions V, VI et VII montrent que l'hydrolyse des dérivés tri et tétrachloré (à chaud pour ce dernier) doit s'accompagner si nos hypothèses sur la structure de ces composés se révèlent exactes, de la formation de β-dichloracroléine. Nous avons pu effectivement l'isoler ainsi que l'alcool butylique des liqueurs d'hydrolyse par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique. La mise au point de sa préparation et de sa caractérisation sera décrite plus loin (p. 717). *Notons cependant tout de suite que cette étude nous a permis de mettre au point un mode pratique de préparation, à partir de composés facilement accessibles et peu coûteux, de cet aldéhyde particulièrement intéressant étant donné qu'il s'agit de la seule acroléine β-dihalogénée connue et qu'il n'a fait jusqu'ici l'objet d'aucune étude.* Il fut déjà isolé antérieurement (1) sans indication de rendement, à partir du produit d'hydrolyse de l'acétate de bromo-1 trichloro-3.3.3 propyle $CH_3 - CO_2 - CHBr - CH_2 - CCl_3$ lui-même obtenu par condensation de CCl_3Br avec l'acétate de vinyle (42).

3° Les dérivés tri et tétrachloré, comme la β-dichloracroléine qu'ils engendrent par hydrolyse, chauffés avec une solution de soude diluée se décomposent avec production de chloracétylène spontanément inflammable : il y a très probablement formation intermédiaire d'aldéhyde chloropropiolique (inconnue), cette réaction étant à rapprocher de l'action de la soude sur l'aldéhyde propiolique qui donne lieu à un dégagement de C_2H_2 (48) :

$$CCl_2 = CH - CHO + NaOH \rightarrow CCl \equiv C - CHO + H_2O + ClNa$$
$$CCl \equiv C - CHO + NaOH \rightarrow CCl \equiv CH + HCO_2Na.$$

4° La mobilité des atomes de chlore en α des deux éthers obtenus est encore mise en évidence par leur action sur les alcools.

a) Le dérivé trichloré permet, par exemple, de préparer l'acétal dibutylique de la β-dichloracroléine suivant la réaction :

$$CCl_2 = CH - CH\begin{matrix}OC_4H_9\\Cl\end{matrix} + C_4H_9OH \rightarrow CCl_2 = CH - CH\begin{matrix}OC_4H_9\\OC_4H_9\end{matrix} + ClH.$$

(1) Nous n'avions d'ailleurs pas encore eu connaissance de cette préparation lorsque nous avons résumé nos recherches dans une note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (51) où nous signalions que la β-dichloracroléine constituait la première acroléine β-dihalogénée connue.

Il suffit de mélanger à froid ce dérivé et l'alcool butylique pendant 1,30 heure environ (si l'on chauffe le mélange, la condensation est beaucoup plus rapide mais les rendements sont moins bons). L'acétal ainsi obtenu avec un rendement de 64 o/o est un liquide incolore, d'odeur assez agréable $E_{13,5}$ 126°-128°; n_D^{18} 1,4529; d_4^{18} 1,045; R. M. trouvé 65,88, calculé pour $C_{11}H_{20}O_2Cl_2$ 65,55; Cl o/o trouvé 27,84, calculé 27,84; facilement hydrolysé par ClH dilué avec mise en liberté de l'aldéhyde correspondant. Cet acétal se décompose à la longue (au bout de plusieurs mois) avec perte de ClH et formation de produits supérieurs.

Il est à noter que nous avons constaté la présence de cet acétal dans les produits d'hydrolyse à froid de $CCl_2 = CH - CHCl - OC_4H_9$; il provient sans doute de l'action d'une partie de ce composé sur l'alcool butylique formé au cours de l'hydrolyse.

b) L'action de l'alcool butylique sur le dérivé tétrachloré mène principalement à un liquide bouillant à 137°-139° sous 12,5 mm. et vers 80°-83° sous 0,4 mm. et devant constituer *a priori* l'acétal dibutylique de l'aldéhyde trichloropropionique. Il nous fut cependant impossible de caractériser formellement ce corps à partir de cette fraction car celle-ci sembla se décomposer partiellement au cours des distillations, ne permettant pas l'obtention de chiffres d'analyse corrects : on obtient, par exemple, après plusieurs rectifications, un produit titrant 31,7 o/o de chlore au lieu de 36,6 o/o pour $CCl_3 - CH_2 - CH(OC_4H_9)_2$.

5° Le dérivé trichloré donne lieu avec le bromure d'éthylmagnésium à une réaction de double décomposition avec production de l'éther butylique du dichlorovinyléthylcarbinol, réaction mettant à nouveau en évidence la plus grande mobilité d'un des atomes de chlore du dérivé trichloré (voir p. 721).

$$CCl_2 = CH - CHCl - OC_4H_9 + C_2H_5MgBr \rightarrow CCl_2 = CH - CH(OC_4H_9) - C_2H_5 + MgBrCl.$$

Préparation de la β-dichloracroléine $C_3H_2OCl_2$. — Nous venons d'exposer les modalités de l'hydrolyse des dérivés $CCl_3 - CH_2 - CHCl - OC_4H_9$ et $CCl_2 = CH - CHCl - OC_4H_9$, dont l'étude nous a permis de mettre au point un nouveau mode pratique de préparation de la dichloracroléine; il nous suffira donc de résumer ici ce mode opératoire qui sera décrit en détail dans la partie expérimentale.

a) *Préparation par hydrolyse de* $CCl_2 = CH - CHCl - OC_4H_9$. — Nous avons signalé que par hydrolyse de ce corps à froid on obtenait à côté de la dichloracroléine des quantités relativement importantes d'acétal dibutylique de cet aldéhyde. Cette réaction secondaire diminue évidemment le rendement en dichloracroléine : par exemple, dans un essai préliminaire où nous avions traité à froid 43 g. de

$CCl_2 = CH - CHCl(OC_4H_9)$ par 200 cm³ d'eau nous n'avions obtenu que 9,2 g. d'aldéhyde brute (théorie 24,7 g.) et 11,5 g. d'acétal. On peut diminuer fortement la proportion d'acétal en chauffant à l'ébullition l'éther α-halogéné avec une solution diluée de ClH, ce qui nous a permis de faire passer le rendement de 37 à 46 o/o (soit 23,4 à 29,7 o/o par rapport à l'éther vinylique puisque le rendement de la préparation du dérivé trichloré est de 51 à 64,5 o/o par rapport à ce corps). On peut également agiter l'éther halogéné avec une solution de bisulfite qui dissout l'aldéhyde formé, mais les rendements obtenus sont moins bons (31 o/o) et il se forme encore une assez grande proportion d'acétal.

b) *Préparation par hydrolyse de* $CCl_3 - CH_2 - CHCl(OC_4H_9)$. — C'est la méthode qui donne les meilleurs rendements par rapport à l'éther vinylique mis en jeu ; elle présente de plus l'avantage de ne pas nécessiter l'isolement du dérivé tétrachloré : le condensat résultant de l'action de CCl_4 sur le butoxyéthylène est, après élimination de l'excès de tétrachlorure sous pression réduite, additionné par petites fractions à un excès d'eau maintenue à l'ébullition. Par distillation de la solution aqueuse on entraîne l'aldéhyde que l'on purifie par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique (rdt 32 à 40 o/o par rapport à l'éther vinylique).

La dichloracroléine est un liquide lacrymogène, jaune pâle quand il est fraîchement distillé, donnant facilement une combinaison bisulfitique solide, un peu soluble dans l'eau et détruisant à la longue les bouchons de caoutchouc, E 124°-125° ; $n_D^{17,5}$ 1,5090 ; $d_4^{17,5}$ 1,395 ; sa réfraction moléculaire présente une exaltation notable : trouvé 26,75 calculé pour $C_3H_2Cl_2O$ 25,33 ; Cl o/o trouvé 56, 36, calculé 56,80 ; son oxydation par une suspension aqueuse de Ag_2O à froid (1) confirme sa structure : on obtient avec un bon rendement (89 o/o) un acide $C_3H_2O_2Cl_2$ (P. M. par alcalimétrie trouvé 143, théorie 141 ; Cl o/o trouvé 50,35, théorie 50,35) qui fut identifié à l'acide β-dichloracrylique, dont nous avons pu mettre en évidence les deux formes probablement monotropes F 76°-77° et 61°-62° (2). Cette oxydation fournit un mode de préparation commode à partir d'un éther vinylique de l'acide β-dichloracrylique préparé antérieurement par action de ClH sur l'acide chloropropiolique (50) obtenu lui-même par action de ClOH sur l'acide propiolique.

---

(1) Etant donné la structure et l'instabilité de cet aldéhyde en milieu alcalin il était nécessaire d'utiliser un agent d'oxydation très doux permettant d'opérer en milieu neutre : nous avons choisi Ag_2O parce que ce corps oxyde avec de bons rendements l'acroléine en acide acrylique.

(2) L'autre acide $C_3H_2Cl_2O_2$ possible serait l'acide α-β-dichloracrylique $CHCl = CCl - CO_2H$ qui fond à 87°-88° (49).

Partie expérimentale.

I. Condensation du *n*-butoxyéthylène avec CCl_4. Isolement du tétrachloro-1.1.1.3 butoxy-3 propane. — Si l'on chauffe directement le mélange CCl_4-éther vinylique en présence de peroxyde de benzoyle il peut y avoir emballement avec risque de projections et de décomposition avec élimination de ClH. Il est, par suite, préférable d'ajouter goutte à goutte le butoxyéthylène (20 g. ; 0,2 mol.-g.) au mélange de CCl_4 (123 g. ; 0,8 mol.-g.) et de peroxyde de benzoyle (2 g. ; 0,008 mol.-g.) bouillant à reflux. Après introduction de l'éther vinylique (qui demande une vingtaine de minutes) on maintient l'ébullition quelques minutes (une ébullition plus prolongée n'améliore pas les rendements). La température du mélange passe progressivement de 79° à 88°-89° et il ne se dégage sensiblement pas de ClH au cours de la condensation. On élimine ensuite l'excès de CCl_4 sous légère dépression de façon à ce que la température du mélange ne dépasse pas 60° environ, puis distille le résidu sous un vide de quelques dixièmes de millimètres. Il se sublime tout d'abord une petite quantité d'un solide blanc puis l'on recueille un liquide incolore $E_{0,23}$ 51°-52° (32,6 g.). Le résidu brun clair pèse 13 g.

II. Préparation du trichloro-1.1.3 butoxy-3 propène. — 18,2 g. du dérivé tétrachloré précédent furent chauffés 3 heures entre 130° et 135° (en dessous de 130° la vitesse de décomposition était très lente). Au bout de ce temps on avait recueilli 2,3 g de ClH soit 87 o/o de la théorie. La distillation du résidu donna 11,7 g. de trichloro butoxypropène E_{11} 97°-98° (rdt par rapport au dérivé tétrachloré : 75 o/o) et 1,95 g. d'un résidu brun. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'isoler le dérivé tétrachloré pour préparer ce produit : on peut chauffer directement le condensat initial débarrassé de CCl_4 (que l'on peut ici éliminer sous pression ordinaire) puis distiller sous pression réduite : on obtient ainsi à partir de 20 g. d'éther vinylique, 22 à 28 g. de dérivé trichloré (rdt 51 à 64,5 o/o par rapport au butoxyéthylène).

III. Préparation de la β-dichloracroléine. — a) *Par hydrolyse du tétrachloro-1.1.1.3 butoxy-3 propane.* — On condense 20 g. de butoxyéthylène avec 123 g. de CCl_4 suivant le mode opératoire décrit ci-dessus. Après élimination de l'excès de CCl_4 sous légère dépression, on introduit le résidu par petites fractions par le haut du réfrigérant ascendant dans un litre d'eau que l'on maintient à l'ébullition. Par distillation de cette suspension, on entraîne l'aldéhyde, l'alcool butylique et un peu de produits non aldéhydiques constitués très probablement par un mélange d'acétals. L'aldéhyde séparé par décantation est agité avec 30 cm^3 d'une solution de bisulfite de sodium à 35° B

puis l'on dissout dans 40 cm³ d'eau la combinaison bisulfitique qui se forme avec un assez fort échauffement ; on sépare par décantation les produits non aldéhydiques puis extrait à l'éther de façon à éliminer la totalité de l'alcool butylique qui serait ensuite assez difficilement séparable par distillation de l'aldéhyde. Par distillation de la couche bisulfitique acidifiée par 30 cm³ de SO_4H_2 à 50 o/o, on régénère et entraîne l'aldéhyde qu'on sépare par décantation, sèche sur Cl_2Ca et distille E 124°-125° (rdt 8 à 10%).

b) *Par hydrolyse du trichloro-1.1.3 butoxy-3 propène-1.* — On chauffe à l'ébullition pendant 25 minutes une suspension de 41 g. de ce composé dans une solution de 30 cm³ de ClH dans 250 cm³ d'eau. La couche organique est, après décantation, agitée avec 50 cm³ d'une solution de bisulfite à 35° B, à laquelle on ajoute ensuite 75 cm³ d'eau de façon à dissoudre le précipité de bisulfite. Cette solution est ensuite traitée suivant un mode opératoire analogue à celui décrit ci-dessus à propos de l'hydrolyse du dérivé tétrachloré (rdt en aldéhyde 10,8 g.). La distillation de la fraction non aldéhydique séparée après le traitement par le bisulfite permet d'isoler, à côté de l'alcool butylique, 4,6 g. d'acétal $CCl_2=CH-CH(OC_4H_9)_2$.

IV. Oxydation de la β-dichloracroléine en acide β-dichloracrylique. — On précipite par NaOH une solution de 13,5 g. de NO_3Ag ; l'oxyde d'argent obtenu, bien débarrassé de toute trace de soude par de nombreux lavages à l'eau bouillante, est additionné de 100 cm³ d'eau. A cette suspension bien agitée mécaniquement, on ajoute peu à peu une suspension de 2,3 g. d'aldéhyde dans un peu d'eau puis continue l'agitation pendant une dizaine de minutes. On ajoute ensuite 15 cm³ de ClH concentré, filtre sur verre fritté le ClAg qu'on lave à l'éther, et épuise le filtrat également à l'éther. Par évaporation des extraits éthérés on obtient 2,35 g. d'acide dichloracrylique brut F 74°-76°5 (rdt 89 o/o) que l'on recristallise dans de l'éther de pétrole 35-50 : F 76°5-77°.

On peut mettre en évidence un deuxième point de fusion de cet acide en opérant de la façon suivante : après fusion à 76°5-77° on laisse refroidir lentement le bain jusqu'à 61° de façon à conserver cet acide à l'état de surfusion puis refroidit brusquement afin de provoquer la cristallisation et reprend immédiatement le point de fusion qui se situe alors à 61°-62°. Cette forme métastable se transforme d'elle-même en la forme stable F 76°5-77° à la longue (au bout d'un jour par exemple).

V. Préparation de l'acétal dibutylique de la β-dichloracroléine. — A 3 g. de $CCl_2=CH-CHCl-OC_4H_9$ on ajoute 1,4 g. d'alcool butylique : la température s'élève immédiatement d'une dizaine de degrés. Après un repos de 1 h. 30 environ (un temps de condensation

plus long n'améliore pas le rendement) on ajoute quelques centimètres cubes d'eau et quelques gouttes d'hélianthine puis une solution de CO_3K_2 jusqu'à virage jaune de façon à neutraliser le ClH dissous et à éviter l'hydrolyse de cet acétal. Après extraction à l'éther et séchage sur Cl_2Ca, on isole par distillation 2,25 g. d'acétal (rdt 64 o/o) $E_{13,5}$ 126°-128°.

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS DE LA β-DICHLORACROLÉINE

Cet aldéhyde est le seul représentant connu des acroléines β-dihalogénées. Bien que déjà isolé antérieurement par Kharasch et ses collaborateurs (42), il n'avait fait l'objet d'aucune étude ; ces auteurs ne signalent en effet que son point d'ébullition (E_{35} 85°), le point de fusion de sa 2-4 dinitrophénylhydrazone (164°-165°) et son oxydation (sans détails expérimentaux) en acide dichloracrylique.

Il était donc intéressant d'étudier son comportement dans quelques réactions classiques des aldéhydes (action des magnésiens, passage à l'acide-alcool par l'intermédiaire de la cyanhydrine par exemple). Indiquons tout de suite que ses atomes de chlore si réactifs en milieu alcalin, semblent dans ces réactions relativement inertes. On pourra donc préparer assez facilement, à partir de la β-dichloracroléine, des composés renfermant un groupement β-dichlorovinyle, composés qui seraient très probablement assez difficilement accessibles par d'autres méthodes.

I. Action de la soude et oxydation. — Nous avons déjà signalé que la β-dichloracroléine est décomposée par NaOH à chaud avec formation de chloracétylène spontanément inflammable (p. 716) etque son oxydation par Ag_2O conduit à l'acide dichloracrylique (p. 718).

II. Acétalisation. — L'acétalisation directe ne fut pas étudiée : il est en effet plus commode de préparer son acétal dibutylique et très probablement ses acétals mixtes butyl-alcoyl par action de $CCl_2 = CH - CH(OC_4H_9)Cl$ sur les alcools (p. 716). L'emploi initial d'éthers vinyliques autres que le butoxyéthylène permettrait au besoin l'obtention d'acétals autres que ceux de butyle.

III. Action du bromure d'éthyl-magnésium. — Elle conduit à l'alcool $CCl_2 = CH - CHOH - C_2H_5$ avec un rendement de 72 o/o. Les alcools renfermant un groupement β-dichlorovinyle sont peu connus : seuls deux représentants chlorés et bromés à fonction pri-

maire $CX_2=C(CH_3)-CH_2OH$ ont été décrits; le dérivé bromé (52) fut préparé par saponification de l'acétine résultant de la réaction :

$$CHBr_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}Br-CH_2Br+CH_3-CO_2Na \rightarrow CBr_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-OCOCH_3.$$

Le dérivé chloré fut également préparé par saponification de son acétine (53) obtenue par action de CH_3-CO_2Na sur $CCl_2=C(CH_3)-CH_2Cl$ lui-même préparé par déshydratation de l'acétone-chloroforme.

$$CCl_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(OH)-CH_3 \xrightarrow{P_2O_5} CCl_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow{\text{transposition}} CCl_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2Cl.$$

L'alcool obtenu à partir de la dichloracroléine est un liquide incolore légèrement sirupeux, $E_{12,5}$ 80°-81°; n_D^{19} 1,4816; d_4^{19} 1,228; R. M. théorie 36,08 trouvé 35,95; Cl o/o théorie pour $C_5H_8OCl_2$ 45,80, trouvé 45,65; OH o/o (par acétylation pyridinique) théorie 10,96, trouvé 11,14. Il est à noter qu'une condensation effectuée avec un excès de magnésien (1,5 mol.-g. pour 1 mol.-g. d'aldéhyde) ne provoqua la formation d'aucun autre dérivé que l'alcool attendu.

L'éther butylique de cet alcool peut être facilement préparé avec un rendement de 75,5 o/o par la réaction de double décomposition.

$$CCl_2=CH-CHCl-OC_4H_9+C_2H_5MgBr \rightarrow CCl_2=CH-CH(OC_4H_9)-C_2H_5.$$

C'est un liquide $E_{14,5}$ 89,5-90°; n_D^{18} 1,4529; d_4^{18} 1,037; R. M. théorie 54,67, trouvé 54,98; Cl o/o théorie pour $C_9H_{16}OCl_2$ 33,65 trouvé 32,57 et 32,68 (1).

IV. Cyanhydrine. Préparation de l'acide (β-dichlorovinyl)-glycolique. — L'action à 0° d'une solution concentrée de cyanure de potassium sur la combinaison bisulfitique de la dichloracroléine fournit une cyanhydrine dont l'hydrolyse par ClH à froid conduit à l'acide-alcool normalement attendu et non encore décrit $CCl_2=CH-CHOH-CO_2H$.

Il est indispensable d'ajouter le cyanure à basse température : si on l'ajoute sans précaution spéciale à température ordinaire, on observe un échauffement brutal avec brunissement de la solution. Même en refroidissant sous un courant d'eau de façon à empêcher cet échauffement, on n'obtient que très peu de cyanhydrine. A 0° par contre, sa préparation est assez satisfaisante puisque l'on obtient finalement l'acide-alcool avec un rendement en produit brut de 40 o/o par rapport à l'aldéhyde mis en œuvre.

(1) Ces chiffres d'analyse un peu faibles furent obtenus à partir d'échantillons plusieurs fois rectifiés. Ils mettent en évidence la présence dans cet éther d'une petite quantité d'impureté difficile à éliminer par distillation.

Un essai de préparation de la cyanhydrine par action directe de CNH anhydre sur l'aldéhyde en présence d'une trace de CNK (méthode d'Ultée), ne donna pas de bons résultats : après 20 heures de contact à température ordinaire, puis elimination de l'excès de CNH sous vide, on retrouva un résidu de masse identique à celle de l'aldéhyde mis en jeu et ne se solubilisant pas dans ClH concentré.

La purification de l'acide (β-dichlorovinyl)-glycolique brut est assez difficile et le rendement en produit pur ne dépasse pas 10 à 15 o/o par rapport à l'aldéhyde : sa recristallisation dans divers solvants mène en effet très souvent à des précipitations huileuses se solidifiant à la longue en des masses cristallines à point de fusion peu net. C'est un solide blanc, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, très peu soluble dans l'éther de pétrole et donnant avec Mn_2O_3 la réaction caractéristique des acides-alcools α (dissolution de l'oxyde avec production d'une solution brune (54)) ; F (après plusieurs recristallisations dans un mélange $CHCl_3$ — C_6H_6) : 56°5-57°5 ; PM par dosage alcalimétrique : théorie 171, trouvé 171,1.

Remarque. — On sait que l'hydrolyse acide de certains nitriles éthyléniques dont la double liaison se trouve en β-γ par rapport au carboxyle peut, par suite d'une transposition, mener à un acide cétonique ; c'est le cas par exemple de la cyanhydrine des aldéhydes crotonique et cinnamique (55 et 56).

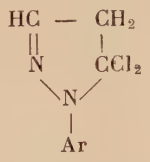
$$R - CH = CH - CHOH - CO_2H \rightarrow R - CO - CH_2 - CH_2 - CO_2H$$

Dans le cas de l'hydrolyse de $CCl_2 = CH - CHOH - CN$ on peut surtout craindre une isomérisation menant à l'acide α-cétonique $CHCl_2 - CH_2 - CO - CO_2H$, ce type d'isomérisation ayant déjà été mis en évidence pour $CH_2 = CH - CHOH - CN$ (action de PBr_3 (57)) et pour $CH_2 = CH - CHOH - CO_2H$ (action de ClH ou NaOH dilués (58)). Il était donc nécessaire de confirmer la structure de l'acide-alcool obtenu par hydrolyse de la cyanhydrine de la dichloracroléine. Le dosage du groupement OH par acétylation pyridinique ne put être effectué : le réactif décompose en effet cet acide à chaud en donnant une solution brune renfermant du ClH (il est à noter que l'anhydride acétique et la pyridine pris séparément ne provoquent pas cette décomposition). La réaction positive de caractérisation avec Mn_2O_3 et surtout l'absence de réaction avec la phénylhydrazine et son dérivé 2-4 dinitré nous ont amené à admettre une structure acide-alcool de préférence à une structure acide-cétonique.

La petite quantité d'acide-alcool dont nous disposions ne nous a pas permis de pousser plus loin son étude (formation de lactide, décomposition thermique... etc.).

V. Action de la dinitro-2-4 phénylhydrazine. — On obtient facilement une combinaison orange, rougissant par chauffage, F (alcool) 164°

en accord avec le point de fusion reporté par Kharasch pour la 2-4 dinitro phénylhydrazone de la β-dichloracroléine. Remarquons à ce sujet qu'étant donné la structure α-éthylénique de la β-dichloracroléine la phénylhydrazine et ses dérivés peuvent mener *a priori* non seulement à des phénylhydrazones mais aussi à des dérivés de la phénylpyrazoline du type



Nous comptons établir par la suite la structure des dérivés ainsi préparés.

Partie expérimentale.

I. Préparation du (β-dichlorovinyl) éthylcarbinol. — A une solution tiède de bromure d'éthylmagnésium (préparée à partir de 2,58 g. de Mg, 11,83 g. de C_2H_5Br et 40 cm³ d'éther), on ajoute une solution de 9 g. d'aldéhyde dans 18 cm³ d'éther aussi rapidement que le permet le reflux de l'éther (la réaction est en effet exothermique); après cette addition, on chauffe l'ensemble au reflux pendant une heure puis verse le condensat dans un mélange d'eau et de glace auquel on a ajouté 6,5 cm³ d'acide acétique. On décante la couche éthérée, extrait deux fois à l'éther la couche aqueuse, sèche l'ensemble des solutions éthérées sur CO_3K_2, chasse l'éther, puis distille sous pression réduite. La quasi-totalité passe sur un degré $E_{12,5}$ 80°-81°; rdt : 8,0 g.

II. Préparation de l'éther butylique du (β-dichlorovinyl) éthylcarbinol. — Le magnésien est préparé à partir de 1,2 g. de Mg, 5,52 g. de C_2H_5Br et 21 cm³ d'éther anhydre. On lui additionne par petites portions et en agitant alors qu'il est encore tiède 7,3 g. de $CCl_2=CH-CHCl-OBu$ dissous dans 13 cm³ d'éther. Le chlorobromure de magnésium précipite très rapidement. On chauffe ensuite à reflux pendant 45 minutes et traite de la façon habituelle (décomposition par l'eau acétique); $E_{14,5}$ 89°5-90° rdt 5,35 g.

III. Préparation de l'acide (β-dichlorovinyl) glycolique. — 3,4 g. de dichloracroléine sont agités avec 13 cm³ d'une solution de bisulfite de sodium à 35° B. A la combinaison bisulfitique séparée par filtration et additionnée de quelques morceaux de glace, on additionne par petites portions une solution de 1,75 g. de CNK à 90-95 o/o dans 3 cm³ d'eau tout en agitant le ballon dans un bain d'eau glacée. La

combinaison bisulfitique se dissout assez facilement, et il se forme peu à peu une couche plus dense de cyanhydrine jaune foncé. Après addition de quelques centimètres cubes d'eau, on décante le plus rapidement possible et ajoute 6 cm³ de ClH concentré glacé. On laisse reposer ensuite le mélange quelques heures dans la glace puis trois jours à température ordinaire : la cyanhydrine se dissout peu à peu puis il apparaît des cristaux de $ClNH_4$. Après hydrolyse, on dilue par 6 cm³ d'eau et extrait 4 fois à l'éther. L'évaporation des extraits éthérés séchés sur SO_4Na_2 donne l'acide-alcool brut sous forme d'une huile jaune clair assez visqueuse qui cristallise lentement par amorçage (si l'on ne dispose pas d'amorces, on peut provoquer la cristallisation en refroidissant l'acide dans un mélange neige carbonique-acétone puis en laissant réchauffer lentement). Rdt 1,9 g. à 2,5 g. qu'on recristallise dans un mélange à parties égales de benzène et de chloroforme.

IV. Action de la dinitro-2-4 phénylhydrazine. — A une solution chaude de 0,94 g. de dinitro-2-4 phénylhydrazine dissous dans 50 cm³ de CH_3CO_2H à 60 o/o, on ajoute une solution de 0,6 g. d'aldéhyde dans 10 cm³ d'alcool à 95°. Il se forme immédiatement un précipité volumineux jaune-orange qu'on filtre, sèche à l'air (0,85 g.; F. 159°-160) et recristallise dans 100 cm³ environ d'alcool à 95 o/o bouillant ; F (après recristallisation) 164°.

CHAPITRE VI

ACTION DU TÉTRACÉTATE DE PLOMB SUR LE N-BUTOXYÉTHYLÈNE

On sait que le tétracétate de plomb que l'on utilise surtout pour réaliser la scission oxydante des α-glycols, peut également réagir sur les composés éthyléniques en donnant lieu, soit à la formation d'un diacétate de glycol, soit à la substitution d'un groupement acétoxy en α de la double liaison.

Seul le premier type de réaction est à envisager, *a priori*, dans le cas du *n*-butoxyéthylène ; *nous avons en effet trouvé que le tétracétate de plomb réagit très facilement sur cet éther au sein du tétrachlorure de carbone, pour donner, avec un très bon rendement (72 à 74 o/o par rapport au* n-*butoxyéthylène) le diester* $CH_3CO_2 — CH_2 — CH(OC_4H_9)(OCOCH_3)$. Cet ester ne serait probablement qu'assez difficilement accessible par d'autres méthodes; nous n'avons pu par exemple réussir à le préparer par chauffage d'une solution acétique d'acétate de sodium anhydre avec le dérivé dibromé $CH_2Br — CHBr — OC_4H_9$, lui-même obtenu par action à 0° du brome

sur une solution du butoxyéthylène dans CCl_4 (rdt 90 o/o ; E_{11} 97°-99°).

Le diester $CH_3CO_2 — CH_2 — CH(OC_4H_9)(OCOCH_3)$ est un liquide incolore E_{14} 122°5; d_4^{19} 1,035; n_D^{19} 1,4191 ; RM trouvé 53,2 calculé pour $C_{10}H_8O_5$ 53,33; il s'hydrolyse lentement à froid, assez rapidement à chaud, une molécule d'ester libérant deux molécules d'acide acétique :

$$CH_3CO_2—CH_2—CH(OC_4H_9)(OCOCH_3) + 2H_2O \rightarrow 2CH_3CO_2H + C_4H_9OH + CH_2OH—CHO.$$

Cette hydrolyse s'accompagne de la formation d'aldéhyde glycolique que nous avons pu séparer et caractériser à l'état de phénylosazone F (instantanée au bloc) : 172° en accord avec les points de fusion mentionnés dans la littérature pour la *bis*-phénylhydrazone du glyoxal.

L'action du tétracétate de plomb sur le butoxyéthylène conduit donc à un nouveau mode de formation de l'aldéhyde glycolique que l'on peut isoler sous forme sirupeuse en opérant de la façon suivante : on chauffe une heure à 100° la diacétine avec son poids d'eau distillée puis distille sous le vide de la trompe à eau et sans chauffer la solution au-dessus de 50°, l'eau, l'alcool butylique et l'acide acétique formés. Ce traitement (hydrolyse puis distillation) est répété autant de fois qu'il est nécessaire jusqu'à l'obtention d'un distillat ne renfermant plus d'acide acétique (pratiquement 4 à 5 hydrolyses suffisent) ; seules de très faibles quantités d'aldéhyde sont entraînées, et l'on obtient finalement celui-ci sous la forme d'un sirop miscible à l'eau et réduisant déjà à froid la liqueur de Fehling, avec un rendement sensiblement théorique par rapport au diester mis en jeu. Bien que l'aldéhyde glycolique fonde à 96°-97°, le sirop ainsi obtenu ne cristallise pas même après long repos. Les échantillons d'aldéhyde solide décrits dans la littérature ne furent d'ailleurs obtenus que très difficilement par distillation sous vide poussé des sirops préparés par les diverses méthodes proposées jusqu'ici : la décarboxylation de l'acide dioxymaléique par exemple (59). Un essai de distillation sous un vide de l'ordre du centième de millimètre d'un échantillon de notre aldéhyde préparé un mois auparavant ne nous donna cependant pas satisfaction, celle-ci se transformant au cours du chauffage en une masse jaunâtre très visqueuse, constituée très probablement par l'hexose étudié par Fenton (60).

Partie expérimentale.

Le tétracétate de plomb fut préparé suivant le mode opératoire décrit dans *Inorganic Synthèses*, vol. 1, page 47, New-York 1939 (Mac Graw-Hill, éditeur).

A une suspension de 44 g. (0,1 mol.) de tétracétate de plomb dans 200 cm³ de CCl_4 bien sec (la solubilisation du tétracétate n'est pas totale) on ajoute par petites portions 10 g. (0,1 mol.) de butoxy-éthylène : la température s'élève jusque vers 50° tandis que l'excès de tétracétate solide se dissout, puis il se forme très rapidement un précipité d'acétate de plomb qu'on filtre et lave avec un peu de CCl_4. La distillation des solutions de tétrachlorure donne 16 g. de diester $E_{14,5}$ 123°-125° qui passe en quasi totalité à la rectification à 122°5 sous 14 mm.

Phénylosazone de l'aldéhyde glycolique. — 6,29 g. de diacétine sont hydrolysés par 20 cm³ d'eau à 100°. On ajoute ensuite 9,5 g. de phényl-hydrazine fraîchement redistillée et 5,5 cm³ d'acide acétique et chauffe l'ensemble deux heures au bain-marie bouillant. Après refroidissement, on sépare par filtration 5 g. d'osazone (théorie : 6,8 g.) que l'on recristallise deux fois dans un grand volume d'alcool à 60 o/o : F (bloc) 172°.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Après avoir étudié et mis au point un procédé de préparation en phase liquide et sous la pression ordinaire du *n*-butoxyéthylène, nous avons étudié diverses réactions d'addition à la double liaison de cet éther vinylique.

1° *Addition des phénols et des crésols.* — Cette étude nous a permis de mettre au point un mode de préparation facile et donnant de bons rendements, des acétals mixtes aryl-aliphatiques, composés encore peu connus. La réaction d'addition :

$$ArOH + CH_2 = CH - OC_4H_9 \rightarrow CH_3 - CH(OC_4H_9)(OAr)$$

étant en général assez lente, nous avons cherché un catalyseur sélectif qui permette d'en accroître la vitesse sans provoquer la polymérisation de l'éther vinylique. Une étude systématique assez longue nous montra que PO_4H_3, utilisé à l'état de trace, était un catalyseur très efficace permettant d'obtenir très rapidement des rendements de l'ordre de 70 o/o.

2° *Addition des acides aliphatiques.* — Cette étude mena également à la mise au point d'une nouvelle méthode de préparation de composés assez difficilement accessibles ; on obtient des esters de semi-acétal, suivant la réaction :

$$R - CO_2H + CH_2 = CH - OC_4H_9 \rightarrow CH_3 - CH(OC_4H_9)(OCO - R)$$

dont la vitesse généralement assez faible (sauf dans le cas de HCO_2H) peut être, ici encore, fortement accélérée par une trace de PO_4H_3. Les

rendements obtenus sont en général supérieurs à 80 o/o. Ce travail nous amena à rechercher un procédé d'élimination des traces d'alcool butylique qui subsiste toujours dans le *n*-butoxyéthylène préparé selon Reppe : la rectification de cet éther en présence de petites quantités de PO_4H_3 est une méthode rapide et efficace.

3° *Addition du tétrachlorure de carbone.* — En présence de peroxyde de benzoyle, CCl_4 s'additionne très facilement au *n*-butoxyéthylène pour donner avec un bon rendement (65 o/o) un composé d'addition tétrachloré relativement peu stable et se détruisant très facilement avec perte de ClH et formation d'un dérivé éthylénique trichloré :

$$CCl_4 + CH_2 = CH - OC_4H_9 \rightarrow CCl_3 - CH_2 - CHCl - OC_4H_9$$
$$CCl_3 - CH_2 - CHCl - OC_4H_9 \rightarrow CCl_2 = CH - CHCl - OC_4H_9 + ClH.$$

L'étude de l'hydrolyse de ces deux éthers α-halogénés nous conduisit à un mode pratique de préparation de la β-dichloracroléine, aldéhyde qui est la seule acroléine β-dihalogénée connue :

$$CCl_3 - CH_2 - CHCl - OC_4H_9 \rightarrow CCl_2 = CH - CHO + C_4H_9OH + 2ClH$$
$$CCl_2 = CH - CHCl - OC_4H_9 \rightarrow CCl_2 = CH - CHO + C_4H_9OH + ClH.$$

Nous avons entrepris l'étude chimique de cet aldéhyde, étude qui nous a permis d'indiquer les modes de préparation :

a) de l'acide dichloracrylique $CCl_2 = CH - CO_2H$;

b) des (β-dichlorovinyl-carbinol, $CCl_2 = CH - CHOH - R$, alcools peu connus jusqu'ici (préparé dans le cas de $R = C_2H_5$) et de leurs éthers-oxydes $CCl_2 = CH - CH(OR) - R'$ (préparé dans le cas de $R = C_4H_9$ et $R' = C_2H_5$) ;

c) de l'acide (β-dichlorovinyl)-glycolique, $CCl_2 = CH - CHOH - CO_2H$ non encore décrit ;

d) des acétals $CCl_2 = CH - CH(OR_2)$ (préparé pour $R = C_4H_9$).

4° *Addition du tétracétate de plomb.* — On obtient avec un bon rendement (72-74 o/o) un diester $CH_3 - CO_2 - CH_2 - CH(OBu)(CO_2CH_3)$ dont l'hydrolyse constitue un nouveau mode de formation de l'aldéhyde glycolique.

Les résultats de ce travail effectué avec le *n*-butoxyéthylène seraient très probablement généralisables aux autres éthers vinyliques que l'industrie est maintenant en état de fournir en grande quantité.

(Travail du Laboratoire de Recherches de l'Institut de Chimie appliquée et de Chimie de la Houille de Lille).

BIBLIOGRAPHIE

C. A., abréviation de Chemical Abstracts.

(1) Plausen. — B. P., 156 121, 1920 (C. A., 1921, **15**, 1728); U. S. P., 1 436 288, 1922 (C. A., 1923, **17**, 564); D. R. P., 338 281, 1921 (C. A., 1923, **17**, 1804).

(2) Wislicenus. — *Liebigs Ann.*, 1878, **192**, 106.

(3) Fraundel et Landru. — *C. R.*, 1905, **140**, 795; *Bull. Soc. Chim.*, 1907 [4], **1**, 72.

(4) Hill et Pidgeon. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2718.

(5) Normant. — *C. R.*, 1949, **228**, 102.

(6) Claisen — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1898, **31**, 1019.

(7) Braun et Kirschbaum. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1920, **53**, 1399.

(8) Henry. — *Bull. Soc. Chim.*, 1885 [2], **44**, 458.

(9) Chalmers. — *Canad. J. Research*, 1932, **7**, 464.

(10) Hibbert, Perry et Taylor. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1551.

(11) Raigh et Major. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 2662.

(12) Wohl et Berthold. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1910, **43**, 2175.

(13) Lauer et Spielman. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1572 et 1931, **53**, 1533.

(14) Neher et Fleece. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2416.

(15) Hurd et Pollack. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1905.

(16) Siegmund et Uchann. — *Monatsch.*, 1929, **51**, 234.

(17) Mlle Cabanac. — *C. R.*, 1930, **190**, 881.

(18) B. F., 1930, 703 509 (C. A., 1931, **25**, 4284); B. P., 1929, 345 253 (C. A., 1932, **26**, 156); U. S. P., 1933, 1 931 858 (C. A., 1934, **28**, 485); voir aussi Hermann et Deutsch, U. S. P., 1 902 169 (C. A., 1933, **27**, 3 222).

(19) U. S. P., 1 941 108, 1933 (C. A., 1934, **28**, 1357); B. P., 332 605, 1929 (C. A., 1931, **25**, 302); D. R. P., 550 403, 1928 (C. A., 1932, **26**, 4825); voir aussi Ernst et Berndt, D. R. P., 513 679, 1927 (C. A., 1931, **25**, 1841).

(20) B. P. 341 074, 1929 (C. A., 1931, **25**, 4891); D. R. P., 525 188, 1929 (C. A., 1931, **25**, 4284); D. R. P., 550 495, 1929 (C. A., 1932, **26**, 4825); D. R. P., 559 523, 1930 (C. A. 1933, **27**, 736).

(21) D. R. P., 584 840, 1933 (C. A., 1934, **28**, 1058); B. F., 724 955, 1931 (C. A., 1932, **26**, 4825); U. S. P., 1 959 927, 1934 (C. A., 1934, **28**, 4431); U. S. P., 2 066 076, 1936 (C. A., 1937, **31**, 1037); B. P., 369 297. 1930 (C. A. 1933, **27**, 2159); voir aussi D. R. P., 643 220 et 714 490, U. S. P., 2 157 347 et B. P., 462 903.

(22) B. P., 430 764, 1935 (addition au 369 297 ; C. A., 1935, **29**, 8001).
(23) B. P., 45 333, 1935 (addition au 724 955); C. A., 1936, **30**, 2578; B. P., 427 036, 1935 (C. A., 1935, **29**, 6 247); voir aussi D. R. P., 639 843.
(24) B. P., 430 590, 1935 (C. A., 1935, **29**, 8001); U. S. P., 2 017 355, 1935 (C. A., 1935, **29**, 8001); voir aussi U. S. P., 2 157 348 et B. P., 481 389.
(25) Paul, Roy, Fluchaire et Collardeau. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17** [5], 121.
(26) Henry et de Sonay. — *Chem. Zentr.*, 1908, I, 2041.
Litterscheid et Thimme. — *Ann.*, 1904, **334**, 226.
Breslauer et Pictet. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1907, **40**, 3785.
Reychler. — *Bull. Soc. Chim.*, 1907 [4], **1**, 1195.
(27) Leimu. — *Suomen Kemistil.*, 1946, **19**, 66.
(28) Blanchard. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 1263 et 1939, **49**, 279.
(29) Geuther et Bachmann. — *Ann.*, 1883, **218**, 46.
(30) Rubenkamp. — *Ann.*, 1884, **225**, 172.
(31) Leimu. — *Ann. Acad. Sci. fennicæ*, 1946, sér. A, II, nos 19-1 (d'après le *Bulletin analytique du C. N. R. S.*, 1949, **10**, no 32537.
(32) Hennion, Hinton et Nieuwland. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2857.
(33) Clark, Fox et Mack. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 712.
Wedeking. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1903, **36**, 1385.
Friedel. — *Bull. Soc. Chim.*, 1877 [2], **28**, 171.
(34) Claisen. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1898, **31**, 1018.
(35) Meyer et Dulk. — *Ann.*, 1874, **171**, 69.
Gabutti. — *Gazz. chim. Ital.*, 1901, **31**, 89.
Olivieri. — *Gazz. chim. Ital.*, 1884, **14**, 13.
Rebuffat. — *Gazz. chim. Ital.*, 1887, **17**, 408.
(36) Croxall, Glavis et Neher. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2805.
(37) Kharasch, Jensen, Urry. — *Science*, 1945, **102**, 128.
(38) Kharasch, Jensen, Urry. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 154 et 1947, **69**, 1100.
(39) Voir aussi Joyce, Hanford et Harmon. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2529.
(40) Dupont, Dulou et Clément. — *C. R.*, 1950, **230**, 2027.
(41) Kharasch, Kuderna et Urry. — *J. Org. Chem.*, 1948, **13**, 895.
(42) Kharasch, Reinmuth et Urry. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1105.
(43) Voir aussi Kharasch et Sage. — *J. Org. Chem*, 1949, **14**, 79 et 537, et Kharasch et Friendlander. — *J. Org. Chem.*, 1949, **14**, 239.
(44) Kharasch, Skell et Fischer. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1055.
(45) Kharasch, Urry et Jensen. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1626.
(46) Kharasch et Gladstone. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 15.
Bœseken et Gelissen. — *Rec. Tr. Chim.*, 1924, **43**, 869.
Reighart. — *Rec. Tr. Chim.*, 1927, **46**, 72.
(47) Bowlus et Nieuwland. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 3835.
Hinton et Nieuwland. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2892.
Nieuwland, Vogt et Foohey. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1018.
O'Leary et Wenzke. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2117.
(48) Claisen. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1898, **31**, 1023.

(49) BENNETT et HILL. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1879, **12**, 656.
ZINCKE. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1891, **24**, 918.
(50) WALLACH. — *Ann.*, 1880, **203**, 84.
STRAUSS, KOLLEK et HEYN. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1930, **63**, 1877,
(51) M. et Mme E. LEVAS. — *C. R.*, 1950, **230**, 1669.
(52) MERESHKOWSKI. — *Ann.*, 1923, **431**, 128.
(53) KIRMANN et JACOB. — *C. R.*, 1936, **203**, 1528.
(54) BŒSEKEN. — *Rec. Trav. Chim.*, P. B., 1917, **36**, 178, d'après GRIGNARD, *Traité de Chimie Organique*, Tome **11**, 63 (Masson éditeur).
(55) FITTIG. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1896, **29**, 2583.
(56) PEINE. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1884, **17**, 2114.
FITTIG et GINSBERG. — *Annalen*, 1898, **299**, 12.
(57) RAMBAUD. — *C. R.*, 1933, **197**, 689.
(58) VAN DER SLEEN. — *Rec. tr. Chim.*, P. B., 1902, **21**, 209.
(59) FENTON. — *J. Chem. Soc. London*, 1895, **67**, 774.
FENTON et JACKSON. — *J. Chem. Soc. London*, 1899, **75**, 575.
(60) FENTON. — *J. Chem. Soc. London*, 1897, **71**, 375.

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DES TERRES RARES

Par Mlle F. BOULANGER

I. — INTRODUCTION

« Nous attachons au nom d'élément l'idée du dernier terme auquel parvient l'analyse... » Ainsi s'exprime, dans son traité de chimie, Lavoisier, qui définit, à la fois, l'élément et l'analyse.

Pratiquement, le travail de l'analyste consiste d'abord à fractionner, par diverses méthodes, le mélange initial. Il reste ensuite à contrôler l'identité et la pureté de l'élément obtenu, en mesurant ses constantes physiques. Or, on sait que les terres rares offrent, à ce point de vue, de particulières difficultés d'analyse à cause de la grande similitude de leurs propriétés chimiques et de leur proximité immédiate, les unes des autres, dans la classification de Mendeleeff. C'est pour cette raison que la détermination de la pureté d'un élément des terres rares, par mesure de son poids atomique, n'est pas assez précise. Un corps fait cependant exception : l'yttrium dont le poids atomique est 89, alors que celui des autres terres rares est compris entre 139 (lanthane) et 175 (lutétium).

Quant aux méthodes magnétiques, elles ne sont utilisables que dans certains cas. En effet, la susceptibilité magnétique des éléments des terres rares varie en fonction de leur numéro atomique, suivant les deux cycles bien connus, définissant les groupes cérique et yttrique. Les termes extrêmes de la série, le lanthane et le lutétium, ainsi que l'yttrium, ont des susceptibilités très voisines de zéro, alors que les cycles magnétiques présentent, dans le groupe cérique, un maximum pour le praséodyme et pour le néodyme et, dans le groupe yttrique, un maximum pour le dysprosium et pour l'holmium. La mesure de la susceptibilité magnétique ne devient un critère quantitatif de séparation que pour les éléments non magnétiques (disparition du paramagnétisme des impuretés) ou les éléments situés dans

Ann. de Chim., 12e série, t. 7 (Novembre-Décembre 1952).

le maximum de chaque cycle (mesures d'une susceptibilité maxima). Dans tous les autres cas, la mesure de la susceptibilité, valeur à première vue additive, n'est pas un critère de pureté ; l'élément recherché pouvant être souillé à la fois d'impuretés à susceptibilité plus forte et plus faible que la sienne.

Les meilleures méthodes (en excluant celles basées sur la radioactivité) pour l'identification des terres rares sont, sans conteste, les méthodes spectrographiques. On peut faire appel soit aux spectres d'émission, soit aux spectres d'absorption. Les spectres d'émission se divisent en spectres de flamme, spectres d'arc et spectres d'étincelle, suivant le degré d'excitation du champ électrique où se trouvent placés les atomes. Les spectres de flamme correspondent aux raies ultimes de chaque élément et représentent certainement une méthode d'avenir pour l'analyse des terres rares : les spectres d'arc et les spectres d'étincelle sont très sensibles mais offrent en général un grand nombre de raies difficiles à classer.

On peut joindre aux spectres d'émission les spectres de phosphorescence et de luminescence qui peuvent rendre de grands services pour l'analyse des terres rares. Citons enfin les spectres d'absorption qui sont de véritables spectres de raies, même si celles-ci ne sont pas rigoureusement fines, comme dans le cas de raies d'émission. On sait que l'absorption des terres rares est due à un *phénomène atomique et non ionique*, c'est-à-dire intéressant un niveau électronique profond ($4f$ ou 4_4, suivant les notations) et non les couches externes. Ceci explique la nature particulière des spectres et le fait que les raies obtenues permettent d'identifier de façon spécifique la plupart des éléments des terres rares.

Pratiquement on peut opérer sur des liquides si la mise en solution est possible, mais il existe beaucoup de composés insolubles qu'il est souvent intéressant d'étudier directement.

Je me suis proposée d'étudier les divers facteurs conditionnant l'obtention de ces spectres d'absorption à l'état solide, à la fois pour apporter dans le groupe des terres rares une nouvelle méthode d'identification de l'élément et aussi pour entreprendre l'étude de composés solides et insolubles de ce groupe.

II. — RAPPEL DES TRAVAUX ANTÉRIEURS ET GÉNÉRALITÉS

L'absorption propre de chaque terre rare, à partir de la structure de son atome, a été expliquée par Gobrecht (92). Tous les autres auteurs se sont attachés aux diverses influences susceptibles de modifier les spectres.

A) Spectres en solution. — Les spectres d'absorption en solution des terres rares ont été étudiés par de nombreux auteurs qui en ont déterminé différentes caractéristiques.

Prandtl (181) a donné les spectres des chlorures de tous les métaux rares, en fonction de la concentration. Son travail constitue une référence d'ensemble pour tous les spectres d'absorption des terres rares dans le visible et l'ultra-violet et la sensibilité analytique que l'on peut en attendre.

D'autres auteurs, en particulier Selwood (208, 209, 210), ainsi que Bose et Datta (20) ont précisé l'influence générale de la concentration qui donne lieu à un élargissement des raies ou à un déplacement du spectre suivant les cas. Ce déplacement a lieu soit vers les grandes longueurs d'onde (pour le praséodyme et le néodyme), soit vers les petites longueurs d'onde (pour l'erbium).

Le spectre est influencé également :

1° *Par l'addition d'un ion commun* qui perturbe les champs électriques entourant l'ion rare.

2° *Par la nature du solvant :* M. Radoitchitch (191) a étudié les spectres d'absorption des acétylacétonates de Nd et de Sm dans différents milieux. Anderson (2) a effectué ses mesures dans l'alcool, Ball (4) dans la pyridine et la glycérine, Freed et ses collaborateurs (66, 67) dans le benzène, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme, Jones (124) dans différents alcools, Schaeffer (203) dans certains alcools et dans l'acétone, Uzumasa (238, 239, 240, 241) dans d'autres solvants organiques, Wood (254, 255) a étudié le spectre du nitrate double de néodyme et d'ammonium dans l'ammoniaque.

On peut joindre à ces études celles des spectres d'absorption dans l'eau lourde, faite par Fialkovskaja et Katchenkov (58, 59).

3° *Par la nature de l'anion associé à l'ion rare :* Par exemple, Deutschbein (38) a comparé les spectres en solution aqueuse du nitrate, du sulfate et de l'acétate d'europium. Freed et ses collaborateurs (62) ont repris la même étude en s'attachant plus particulièrement à la symétrie des champs ioniques, Hoogschagen (115) a étudié le chlorure et le nitrate de néodyme. Selwood (208, 209, 210) a fait aussi de nombreuses recherches dans ce domaine sur la plupart des sels de terres rares.

4° *Par la valence de l'élément* (Sm, Eu) : Butement et Terrey (27) ont donné le spectre de $SmCl_2$ et l'ont comparé à celui de $SmCl_3$. Coy (31) a, de même, travaillé sur les chlorures europeux et europique. Ces auteurs ont trouvé des spectres différents, ce qui pouvait être prévu puisque l'état d'excitation de l'ion rare n'est pas le même. Cependant l'allure générale des raies est conservée et ceci est en accord avec le fait que les raies d'absorption des terres rares dépen-

dent d'une couche profonde alors que ce sont les couches externes qui sont responsables de l'état d'ionisation.

Toutes ces études ont été faites, suivant les cas, dans le visible ou l'ultra-violet. D'autres concernent le domaine du proche infra-rouge. En particulier on peut citer celles de Freymann et Takvorian (84) (chlorures de La, Ce, Eu, Gd, Tb, Y et Tu entre 0,8 et 1,16 μ), celles de Hoogschagen (112) (Pr, Sm et Yb), celles de Mukherji (166) et Rosenthal (200), etc. Néanmoins il ne semble pas que les spectres d'absorption dans l'infra-rouge de grandes longueurs d'onde aient été étudiés.

Ma bibliographie contient l'ensemble des références concernant ces sujets.

B) Spectres a l'état solide. — Certains auteurs ont entrepris l'étude des différences spectrales qui existent pour un même composé entre l'état liquide et l'état solide. Broer, Gorter et Hoogschagen (22, 23) dans divers mémoires, ont donné un exposé de la question et en ont tiré des explications théoriques.

Freed et ses collaborateurs (61 à 82) interprètent les différences trouvées dans les spectres par celles qui existent entre les vibrations réticulaires des cristaux et les vibrations des solutions correspondantes.

Mais la plupart des travaux portent uniquement sur des composés solides des terres rares.

Le fait d'opérer à l'état solide permet de s'attaquer non seulement à des corps insolubles mais également d'étudier les différences spectrales dues à des températures beaucoup plus basses que la température ambiante (air liquide ou hydrogène liquide).

Les spectres, dans ce cas, présentent des raies plus fines et plus brillantes. Ce phénomène vient très probablement du fait que les niveaux resserrés par une agitation thermique plus faible rendent les raies plus nettes.

Techniquement, les spectres de substances solides sont pris soit par transmission à travers des gros cristaux, soit par transmission à travers une poudre, soit par réflexion sur une poudre ou sur une pastille fondue.

Corin (30) a donné le spectre de la monazite qui est, rappelons-le, un phosphate de terres cériques. Son spectre d'absorption présente toutes les raies du néodyme, sans présenter celles du praséodyme. Mais ceci s'explique aisément, car le néodyme est en proportion plus grande que le praséodyme et son spectre est plus sensible. Cette méthode permet donc d'identifier rapidement un minerai. Ceci me paraît, du reste, la seule application analytique possible. En effet, pour le contrôle d'une séparation d'éléments rares, elle est moins sensible que celle des spectres d'absorption en solution, qui elle-même n'est préférable à l'émission que dans certains cas.

Bachman (3), complétant le travail de Rosenthal (201) sur le néodyme, a étudié l'absorption des verres au praséodyme et au samarium.

Benton et Kinsey (10) ainsi que Severin (212) se sont attachés à l'influence du nombre de molécules d'eau sur le spectre d'un sel déterminé. Ces molécules d'eau, du reste, agissent, soit par leur nombre, soit par l'intermédiaire de la formation d'ions complexes, soit par un changement de structure cristalline. Ephraïm et Bloch (47) ont repris cette étude et l'ont étendue, en remplaçant les molécules d'eau par des molécules d'ammoniac.

Ces auteurs (46 à 53) ont étudié un grand nombre de composés de terres rares et notamment les halogénures mais en tirent des conclusions que nous nous proposons de discuter par la suite (en particulier sur les différentes formes du sesquioxyde de praséodyme).

Urbain (256) a signalé les anomalies présentées par les oxychlorures, Meyer (157) donne les résultats qu'il a obtenus à partir de nitrates doubles de terres rares et de métaux bivalents (Mg, Zn, etc...), cristallisés à $24H_2O$.

D'autres auteurs ont fait, pour un métal rare donné, l'étude des spectres d'absorption d'une série de sels, s'attachant spécialement à l'influence de l'anion sur le comportement des raies (parallèlement aux résultats trouvés pour les spectres d'absorption en solution). On peut citer par exemple Lehmann (145) (éthylsulfate, bromate, éthylbromate, sulfate de praséodyme), ou Severin (212) (nitrate, nitrate double de Mg, sulfate, éthylsulfate d'erbium), etc...

L'idée de base de la plupart de ces recherches est la suivante : le spectre est conditionné par la structure cristalline : en particulier nombreux travaux de Spedding et de ses élèves (215 à 228).

Mentionnons le mémoire, très intéressant, de Hellwege (104) traitant également de la relation entre la symétrie cristalline et les positions relatives des raies d'absorption de l'élément rare.

Moi-même, en collaboration avec Berton (15), j'ai donné les spectres d'absorption d'un certain nombre de composés du gadolinium dans l'ultra-violet (orthophosphate, citrate, tartrate, lactate) qui présentent la même fluorescence que le sulfate étudié par Tomaschek et Mehnert (235).

Les travaux de spectrographie d'absorption sur l'état solide étant extrêmement nombreux, nous ne pouvons nous y étendre plus en détail ici.

Leur bilan fait apparaître que les travaux anciens sur les spectres d'absorption à l'état solide sont surtout descriptifs, alors que les travaux plus récents, beaucoup plus précis, ont un caractère fragmentaire qui ne permet pas d'établir les relations qui existent entre la nature des différents sels et leur comportement spectral.

C'est ce qui m'a conduit à étudier systématiquement en particulier les différents composés du praséodyme et du néodyme, éléments dont la richesse spectrale permet d'intéressantes recherches.

J'ai étudié d'abord les cas-limites de l'absorption en solution. J'ai comparé, d'une part, divers sels (chlorure, nitrate, sulfate de praséodyme) en solution très diluée. Et d'autre part, j'ai signalé les différences spectrales qui existent entre une solution saturée et les cristaux correspondants (sulfate de praséodyme). J'ai enfin montré le comportement du spectre d'un ion complexe de terre rare en solution, en fonction de la concentration de la substance complexante (hexacoordinence du néodyme avec l'antipyrine).

Puis m'attachant plus spécialement aux composés solides des terres rares, j'ai donné les spectres des deux formes cristallines de l'oxyde de néodyme. J'ai comparé le spectre de l'oxalochlorure de praséodyme à celui de l'oxychlorure, très caractéristique. J'ai étudié l'influence du nombre d'atomes entourant l'atome rare et de la charge des noyaux voisins dans une même famille chimique ; pour cela j'ai pris les spectres du sulfite et du sulfate de praséodyme, des molybdates et des tungstates de praséodyme et de néodyme. J'ai donné également les spectres des composés de terres rares à grand poids moléculaire : phosphotungstates, silicotungstates, phosphomolybdates de praséodyme et de néodyme.

Puis j'ai spécialement étudié les spectres de différents complexes de praséodyme et de néodyme : avec les acides nitrilotriacétique et éthylènediaminetétracétique (formation d'anions complexes) ; avec l'antipyrine (formation d'un perchlorate, très peu soluble, de Pr ou de Nd et d'hexantipyrine), avec le dibenzoylméthane.

Enfin, l'état peroxydé du praséodyme a tout naturellement incité à le comparer aux autres peroxydes du groupe des terres rares (oxydes de terbium et de cérium).

De plus la méthode expérimentée s'est révélée efficace pour caractériser des espèces chimiques nouvelles. C'est ainsi que nous avons mis en évidence, de façon simple et rapide, l'existence et la formule d'aluminates de terres rares (21).

III. — TECHNIQUES EMPLOYÉES ET PRÉPARATIONS

A. — Les techniques de la spectrographie d'absorption

Bien que ce travail porte principalement sur des composés solides, j'ai été conduite, pour l'étude de certains cas-limites, à opérer en solution.

Ma technique a été celle utilisée par les nombreux auteurs ayant travaillé sur des composés à l'état dissous. Elle consiste à placer la

solution dans une cuve d'épaisseur variable comme par exemple la cuve de Baly. Cette cuve doit être en verre ou en quartz suivant que l'on examine le domaine visible ou le domaine ultra-violet. L'épaisseur traversée varie de 1 à 10 cm., suivant les cas : 1 cm., par exemple, pour une solution saturée de sulfate de praséodyme (concentration de 6,02 o/o en praséodyme) et 10 cm. quand j'ai voulu prouver qu'en solution très diluée, le spectre ne dépendait plus de l'anion associé (concentration de 0,066 o/o).

Le plus grand nombre de mes mesures porte sur des composés solides pulvérisés. Pratiquement la préparation des petits cristaux est plus facile que celle des gros, et le fait d'opérer sur des poudres présente de plus l'avantage, semble-t-il, de rétablir statistiquement l'isotropie cristalline qui n'existe plus évidemment dans le cas de cristaux.

Travaillant sur des poudres, j'ai choisi l'absorption par réflexion plutôt que l'absorption par transmission. En effet, quand on opère par transmission, on est obligé de réaliser une couche très mince de poudre entre deux lames de verre ou de quartz à cause de l'opacité. Il s'ensuit qu'il est difficile de ne pas avoir, dans cette couche très mince, des discontinuités laissant passer le faisceau lumineux sans absorption et les spectres présentent alors des lignes noires horizontales évidemment fort gênantes et peu « esthétiques » au point de vue spectral.

J'ai employé la méthode décrite par A. Berton (14) dans sa thèse (1) et particulièrement son dispositif des réflexions multiples. Cette multiplicité des réflexions est l'équivalent de l'augmentation de l'épaisseur traversée en solution. Elle renforce l'intensité des raies et en fait même apparaître de nouvelles, invisibles après une seule réflexion ; la perte d'énergie lumineuse due à cette suite de réflexions est relativement moins grande que celle due à l'opacité dans le cas de l'absorption par transmission. Je reproduis pour plus de clarté le trajet lumineux donné par A. Berton (voir fig. 1 et 2).

A. Berton a discuté l'inconvénient de la superposition du spectre de réflexion pure au spectre d'absorption par réflexion : d'après lui, le spectre de réflexion pure est continu dans le cas des poudres et ne neutralise donc pas, par effet complémentaire, le spectre d'absorption (thèse, p. 22).

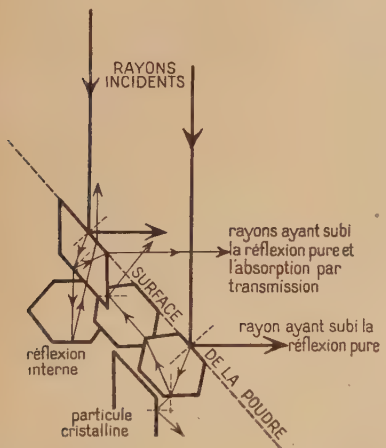
Les composés solides, préparés, sont finement broyés au mortier d'agate et la poudre obtenue est tassée dans des supports d'ébonite placés devant la fente du spectrographe (voir fig. 2). Il est clair que dans certains cas (déliquescence ou danger d'oxydation du composé

(1) Je tiens à remercier spécialement M. A. Berton pour toute l'aide qu'il m'a apportée dans la partie spectrographique et bibliographique de mon travail.

par exemple), le montage est à modifier. J'ai voulu me rendre compte de l'influence de la finesse des grains sur le spectre. Pour cela, j'ai tamisé, au tamis de soie n° 200, la poudre résultant du broyage. Puis j'ai pris successivement le spectre correspondant à la poudre ayant passé à travers le tamis et celui correspondant à la partie restée au-dessus du tamis. Je n'ai trouvé aucune différence : l'expression « poudre broyée au mortier d'agate » est donc suffisante pour la reproductibilité des phénomènes.

Par contre, l'écartement relatif des supports d'ébonite doit être constant et une différence de quelques dixièmes de millimètre modifie beaucoup la luminosité. J'ai pris la distance des deux supports égale à 1,5 mm. pour toutes mes expériences.

Pour les spectres en solution, comme pour ceux portant sur des substances solides, le spectrographe dont je me suis servi, en général, est un appareil de Féry, petit modèle, à prisme de flint, dont la luminosité et la disper-



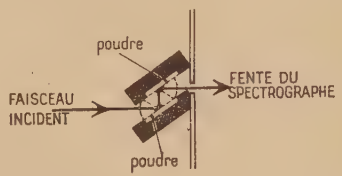


Fig. 1 et 2.

sion sont bonnes pour le visible ; la longueur des spectres entre 6 500 et 4 000 Å est 50 mm. et l'ouverture relative 1/25.

J'ai utilisé des plaques Guilleminot, panchromatiques, de dimension 45 × 107 mm. Le temps de développement optimum était de 2 minutes à 18° C.

Les temps de pose variaient de quelques secondes (en solution) à 3 heures (oxyde de terbium) mais leur moyenne était de 15 minutes.

La largeur de la fente du spectrographe est de 0,1 mm. La source lumineuse est une lampe ordinaire à filament de tungstène, de 500 watts, branchée sur une tension alternative de 110 volts (dans l'ultra-violet, j'utilise une lampe de Chalonge, sous une tension alternative de 2 000 volts et un courant de 0,150 ampère).

Le spectre émis par une lampe à vapeur de mercure était utilisé comme spectre de référence. La lecture qualitative des spectres se faisait de la manière suivante. En abscisses de la courbe d'étalonnage

du spectrographe étaient portées les raies du mercure et en ordonnées, les longueurs d'onde. On projetait chaque plaque en se servant de cette courbe comme écran de projection et en faisant coïncider exactement le spectre du mercure pris sur la plaque avec le spectre dessiné en abscisses de la courbe. Cette superposition étant réalisée, il suffisait alors de lire à quelle ordonnée, c'est-à-dire à quelle longueur d'onde correspondait chaque raie du spectre à étudier. On repérait le milieu des raies en les marquant d'un trait tracé avec une épingle sur la gélatine. Ceci évite d'expliciter les distances de chaque raie à une origine quelconque sur la plaque et permet une lecture directe, plus rapide et plus précise. La sensibilité de cette méthode est telle que l'on peut apprécier des déplacements de dix angströms, elle est analogue à celle obtenue par les autres auteurs qui donnent leurs résultats, dans la plupart des cas, en millimicrons. Pour obtenir une plus grande précision, j'ai utilisé un comparateur.

La mesure quantitative des intensités m'a paru secondaire, puisqu'il ne s'agit pas d'une analyse quantitative. D'autre part, dans le cas d'une simple translation, si l'on peut dire, d'un spectre par rapport à un autre, les intensités relatives des raies d'un même spectre varient peu et une raie ou un groupe de raies se reconnaît aisément. Si l'intensité des raies subit un changement global d'un spectre à l'autre, le temps de pose restant constant, cela est lié à l'opacité de la substance et il suffit de changer le temps de pose pour rétablir cette égalité d'intensité. Et même dans le cas de l'apparition d'une nouvelle raie, il n'est pas utile de faire appel à un appareil à cellule photoélectrique, car la sensibilité de l'œil est aussi grande, et la technique décrite plus haut suffit à la déceler.

De toutes façons, je n'ai entrepris aucun calcul, j'ai simplement tenté un essai de classification et d'explication qualitative des phénomènes. Aussi il m'a paru beaucoup plus important de m'attacher au déplacement et à l'apparition des raies plutôt qu'à leur intensité.

Je donne, néanmoins, à titre d'exemple, l'intensité relative des raies des complexes de trilon A et de trilon B avec le praséodyme et le néodyme, mesurée à l'aide d'un microphotomètre Jobin et Yvon : voir figure 15.

B) Préparations des produits étudiés

Chlorure, sulfate, nitrate de praséodyme en solutions très diluées. — Pour préparer des solutions très diluées de chlorure, de sulfate et de nitrate de praséodyme, j'ai attaqué, chaque fois, 0,2 g. de Pr_6O_{11} par la quantité calculée d'acide (en solution environ normale). Et j'ai étendu à un volume de 250 cm³. Tous calculs faits, le pourcentage en ions Pr^{+++} est 0,066.

Sulfate de praséodyme en solution saturée et sulfate cristallisé à $8H_2O$. — Le sulfate de praséodyme en solution saturée et cristallisé à $8H_2O$ est obtenu de manière classique, en attaquant Pr_6O_{11} par de l'acide sulfurique dilué.

Oxyde de néodyme. — L'oxyde de néodyme fondu a été obtenu à partir de l'oxyde pulvérulent, au laboratoire de l'Energie Solaire de Mont-Louis.

Rappelons que, contrairement au praséodyme, le néodyme ne possède pas d'oxyde plus oxygéné que Nd_2O_3. Ce sesquioxyde ne se prépare donc pas comme Pr_2O_3, par réduction dans un courant d'hydrogène, à des temperatures différentes suivant la variété que l'on veut obtenir. On obtient directement, en calcinant un oxalate par exemple, la forme C (cubique) à basse température et la forme A (rhomboédrique) à haute température : notations de Goldschmidt (270).

Oxyde de mischmétal. — Le mélange d'oxydes appelé oxyde de « mischmétal » provient du laboratoire des Terres Rares de Bellevue. C'est la partie restant après séparation du cérium d'un mélange de terres cériques.

Oxyde de terbium. — L'oxyde de terbium, Tb_4O_7, a la même origine que les oxydes précédents.

Oxalochlorure de praséodyme. — L'oxalochlorure de praséodyme a été préparé suivant la méthode indiquée par A. Job (272), c'est-à-dire en redissolvant de l'oxalate, à chaud, dans une solution concentrée de chlorure.

Sulfite de praséodyme. — Le sulfite de praséodyme est précipité par addition de sulfite de sodium à une solution de chlorure de praséodyme (Grossmann) (271).

Phosphates de praséodyme. — Pour les comparer spectrographiquement à l'orthophosphate, j'ai préparé les autres phosphates de praséodyme. Le pyrophosphate neutre de praséodyme à $12H_2O$, comme l'indique Johsson (273), précipite par addition de pyrophosphate de sodium, dans une solution de chlorure ou de nitrate. Le pyrophosphate acide a été impossible à obtenir à l'état solide à cause de sa déliquescence. Quant au métaphosphate, Johsson l'obtient par action de l'acide métaphosphorique sur le sulfate (on achève la précipitation dans l'alcool).

Molybdates et tungstates de praséodyme. — Les molybdates et les tungstates de praséodyme ont, comme nous le verrons plus loin, des spectres différents, suivant qu'ils sont préparés par voie humide ou par voie sèche.

Balke et Smith (263) précipitent un molybdate ou un tungstate en ajoutant le sel de sodium correspondant dans une solution de sel

de terre rare. Pour obtenir un produit parfaitement déshydraté, on le calcine.

Par voie sèche, on fond, en proportions calculées de l'oxyde de praséodyme avec de l'acide molybdique ou de l'acide tungstique. On obtient des produits parfaitement cristallisés de formule $(MoO_4)_3Pr_2$ ou $(WO_4)_3Pr_2$.

J'ai également étudié le molybdate double de praséodyme et d'ammonium : d'après Barbieri (264), on fait cristalliser un mélange de paramolybdate d'ammonium et de nitrate de praséodyme.

Phosphotungstates, silicotungstates et phosphomolybdates. — Les phosphotungstates, silicotungstates et phosphomolybdates de terres rares ont des poids moléculaires très élevés (de l'ordre de 3 000) et sont solubles comme les mêmes sels de tous les métaux lourds. Ils ont été décrits, au point de vue chimique, par Wyrouboff (275) qui, pour les préparer, dissout l'hydroxyde dans une solution de l'acide correspondant.

Chromate de praséodyme. — Comme nous le verrons plus loin, j'ai été amenée à comparer le spectre du chromate de praséodyme à celui obtenu en superposant sur le trajet du rayon lumineux une solution de chromate de potassium et une solution de chlorure de praséodyme. Naturellement, pour que cette comparaison soit significative, il fallait que les ions Pr^{+++} et $CrO_4^{=}$ soient dans le même rapport pondéral que dans la molécule $(CrO_4)_3Pr_2$.

Pratiquement dans 25 cm³ d'eau, j'ai dissous 0,735 g. de CrO_4K_2, ce qui correspondait à 0,43 g. de Pr_6O_{11} que l'on attaque par HCl et que l'on amène également à un volume de 25 cm³.

Perchlorate de néodyme et d'hexantipyrine. — Dorfurt et Schliephake (268) ont étudié chimiquement les perchlorates (et les iodures) de terres rares et d'hexantipyrine dont la formule est :

$$[M(COC_{10}H_{12}N_2)_6](ClO_4)_3$$
$$M = Pr, Nd, etc...$$

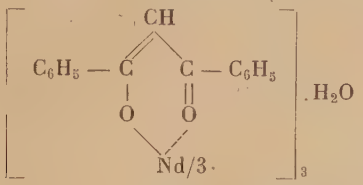
J'ai moi-même préparé le sel de néodyme suivant la méthode qu'ils indiquent. Puis j'ai voulu obtenir, en solution, l'ion complexe correspondant qui est très peu stable. Aussi j'ai ajouté à une solution de nitrate de néodyme non plus six molécules d'antipyrine pour une de néodyme, comme pour précipiter le complexe précédent d'hexacoordinence, mais 60 molécules d'antipyrine pour augmenter la stabilité de l'ion complexe.

Pratiquement 6 molécules d'antipyrine et 1 de néodyme correspondent au produit de l'attaque nitrique de 0,2 g. de Nd_2O_3 + 1,342 g. d'antipyrine. Donc pour avoir 60 molécules d'antipyrine il faut ajouter, à la même solution de $(NO_3)_3Nd$, 13,42 g. d'antipyrine. La

concentration est telle que ces solutions sont amenées à un volume de 50 cm³.

Sel de néodyme du dibenzoylméthane. — Pour avoir un autre cas de complexe, j'ai préparé selon la méthode de L. Sacconi et R. Ercoli (274), le composé de néodyme et de dibenzoylméthane qui a pour formule, d'après ces auteurs :

$(C_6H_5 - CO - CH - CO - C_6H_5)_3Nd, H_2O$ ou plutôt :



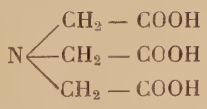
Sels simples de praséodyme et de néodyme avec les acides nitrilotriacétique et éthylènediaminetétracétique. — Les sels simples de Pr et de Nd avec le trilon A (acide nitrilotriacétique) et le trilon B (acide éthylènediaminetétracétique) sont obtenus de la manière suivante :

Pour le trilon A, on dissout à chaud de l'hydroxyde de praséodyme ou de néodyme en proportions telles qu'un atome de terre rare corresponde à une molécule d'acide. On achève la précipitation dans l'alcool.

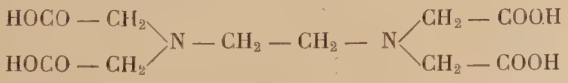
Dans le cas du trilon B la préparation est la même que pour le sel du TA, mais dans ce cas trois atomes d'hydrogène seuls sont remplaçables par un métal ; il faut donc également un atome de terre rare pour un TB.

Description des complexes de terres rares avec les acides nitrilotriacétique et éthylènediaminetétracétique (1).

Les acides nitrilotriacétique ou Trilon A (TA)



et éthylènediaminetétracétique ou trilon B (TB)



(1) Je remercie M. P. Souchay, qui m'a fait bénéficier de ses connaissances sur la structure des dérivés de ces acides, particulièrement pour déterminer la composition et la constitution des complexes étudiés dans ce chapitre.

ont la propriété de complexer fortement les métaux, y compris les alcalino-terreux, en donnant des sels alcalins, très solubles, plus stables du reste pour le second que pour le premier et décomposés en milieu acide. En d'autres termes, le complexe de calcium ne donnera de précipité à l'oxalate d'ammonium qu'en présence d'acide acétique (265-266-267).

J'ai cherché à déterminer les formules de ces complexes dans le cas des terres rares. Pour cela, j'ai fait les essais successifs suivants :

Trilon A. — On ajoute à une solution de sulfate neutre de praséodyme des quantités croissantes d'une solution de trilonate A trisodique (préparée par dissolution de l'acide nitrilotriacétique dans la proportion voulue de soude). Ces additions sont faites dans des rapports relatifs tels que :

1	atome de	Pr	corresponde à	1,5	mol.	de TA	. .	tube 1
»	»	»	»	1,75	»	»	. .	» 2
»	»	»	»	2	»	»	. .	» 3
»	»	»	»	2,25	»	»	. .	» 4
»	»	»	»	2,5	»	»	. .	» 5
»	»	»	»	2,75	»	»	. .	» 6
»	»	»	»	3	»	»	. .	» 7

Si l'on ajoute de l'oxalate d'ammonium (réactif des terres rares comme du calcium) dans chacun de ces tubes, un précipité important se produit dans le tube 1 et dans le tube 2, un précipité léger se produit dans le tube 3 et aucun précipité ne se produit dans le tube 4, ni dans les tubes 5, 6, 7. Ceci prouve que les proportions relatives de TA et de Pr dans l'ion complexe sont *un atome de praséodyme pour deux molécules de trilon A*. S'il y a moins de trilon A pour la même quantité de praséodyme, une partie du praséodyme n'est pas complexée, et c'est elle qui précipite par addition d'oxalate d'ammonium. Quand on a plus de deux molécules de trilon A pour un atome de praséodyme, l'excès de trilon A augmente encore la stabilité du complexe, ce qui explique qu'il n'y ait plus d'ions Pr^{+++} en solution pouvant précipiter avec l'oxalate d'ammonium.

Le léger précipité se produisant à l'oxalate quand on a deux molécules de trilon A en présence d'un atome de praséodyme tient au fait que le complexe n'est pas absolument parfait, c'est-à-dire qu'il y a, en solution, une petite quantité d'ions Pr^{+++} simples. Tous les ions Pr^{+++} précipitent (abondamment) si on ajoute alors de l'acide acétique, puisque le complexe n'est pas stable en milieu acide. Cette dernière remarque jointe au fait que le tube contenant un atome de praséodyme pour 2,25 molécules de trilon A ne donne pas de précipité à l'oxalate, permet de conclure que les proportions stœchiométriques de praséodyme et de trilon A sont bien, comme je l'ai dit plus haut, un atome du premier pour deux molécules du second.

Trilon B. — On opère de façon identique, c'est-à-dire en ajoutant à un atome de praséodyme 1, 1,25, 1,50, 1,75, 2 molécules de trilonate B tétrasodique. Le précipité à l'oxalate cesse de se produire quand un atome de praséodyme est en présence de 1,25 molécule de TB.

Si on ajoute de l'acide acétique dans le tube contenant un atome de praséodyme et une molécule de TB, l'addition d'oxalate précipite $(C_2O_4)_3Pr_2$. En raisonnant comme précédemment, on en conclut qu'un atome de praséodyme correspond à un TB dans l'ion complexe.

Ces ions complexes ont donc pour formule :

$$[Pr(TA)_2]^{---}$$

et :

$$[Pr(TB)]^{-}.$$

Ceci n'exclut, du reste, pas la possibilité d'existence d'autres ions complexes ayant une proportion relative plus grande de trilon A ou de trilon B par rapport à la terre rare. Mais ils ne sont pas décelables par la méthode précédente, puisque justement une proportion plus grande de trilon A ou de trilon B augmente la stabilité des ions précédents.

Il s'agit donc, dans ce qui suit, des ions complexes de Pr avec le trilon A ou le trilon B, correspondant, entre plusieurs autres hypothétiques, à la plus petite quantité d'acide pour le métal rare.

Les spectres ont été faits sur les sels de sodium de ces ions complexes que j'ai préparés en dissolvant, suivant le cas, dans trois ou une molécule de soude, deux molécules de trilon A ou une de trilon B. Puis j'ai ajouté une molécule d'hydroxyde de praséodyme (fraîchement précipité) qui est, dans les deux cas, entièrement passé en solution. Après concentration au bain-marie, j'ai achevé la précipitation dans l'alcool (ces complexes étant très solubles dans l'eau).

On peut également préparer ces sels de la manière suivante. On dissout directement une molécule d'hydroxyde de praséodyme dans deux molécules de trilon A ou une de trilon B, en solution aqueuse à l'ébullition (ces acides sont insolubles dans l'eau à froid mais solubles à chaud). On forme les acides complexes qui, peu solubles, précipitent après concentration. On les dissout alors dans la base correspondante. Puis, après une nouvelle concentration au bain-marie, on les précipite par l'alcool. On vérifie que le métal rare est bien complexé, puisque l'addition d'ammoniaque ne produit aucune précipitation de $Pr(OH)_3$. On peut même supposer que dans le cas du trilon B, l'acide complexe est le même corps que le sel simple de praséodyme et de trilon B, puisqu'ils ont la même formule $[Pr(TB)]H$ et qu'ils ont été préparés de la même façon. Or si ce corps ne précipite pas par l'ammoniaque, c'est que le praséodyme est complexé ou que, en d'autres termes, le sel simple n'existe pas. Dans ce corps,

le praséodyme ne serait pas lié par une liaison d'électrovalence aux autres atomes. Mais, au point de vue spectrographique, il y a une différence entre ce que j'ai appelé sel simple (qui serait l'acide complexe) et le sel alcalin de cet acide. Je me propose de faire ultérieurement une étude des structures cristallines de ces composés.

Le cas du trilon A est différent puisque le sel simple (qui précipite avec l'ammoniaque) n'a pas la formule de l'acide complexe. Ce dernier contient deux fois plus de trilon A $[Pr(TA)_2]^{---}$, que le premier, PrTA. Le fait que l'ammoniaque ne donne pas de précipité dans une solution contenant un atome de Pr et deux molécules de TA est normal puisque, de toutes façons, on a un excès de trilon A par rapport au sel simple.

J'ai effectué les dosages de praséodyme et d'azote sur les sels complexes d'ammonium de façon à avoir directement l'oxyde rare par calcination du produit.

TA. — Le dosage du praséodyme par calcination (possible puisqu'il s'agit d'un composé organique et d'un sel d'ammonium) a donné 24,25 o/o de praséodyme. La quantité théorique calculée à partir de la formule $[Pr(TA)_2](NH_4)_3$ est 24,69 o/o.

Le dosage de l'azote, par la méthode Kjeldahl, a donné 12,22 o/o. La quantité théorique est 12,25 o/o.

Les pesées ont été faites sur le produit desséché à 110°.

TB. — Le dosage du praséodyme, par calcination, a donné 31,2 o/o et la quantité théorique calculée à partir de la formule $[Pr(TB)](NH_4)$ est 31,5 o/o.

Le dosage de l'azote a donné 9,4 o/o, alors que la quantité calculée est 9,3 o/o.

IV. — CAS-LIMITES DE L'ABSORPTION EN SOLUTION

J'ai pris de façon comparative les spectres de solutions de chlorure, de nitrate et de sulfate de praséodyme en solutions très diluées (concentration de 0,066 o/o en Pr^{+++}). Ces spectres (voir fig. 3) (1) ne présentent aucune différence entre eux. Cette concentration est de l'ordre de celle atteinte à la limite par Prandtl (181) dans son étude sur les spectres des chlorures de terres rares. La concentration la plus faible donnée par cet auteur est 1/256 atome gramme par litre, c'est-à-dire 0,055 o/o.

On peut dire qu'à de telles dilutions on a le spectre de l'ion rare

(1) Les figures sont les dessins schématiques et à la même échelle des spectres photographiés. Ces résultats apparaissent de cette façon, plus clairement que sur les positifs obtenus à partir des plaques.

seul, soustrait à l'influence de l'anion associé. Et ceci permet d'envisager l'adoption d'un étalon d'absorption, pour chaque métal rare, de façon à définir des déplacements, apparitions de raies, dédoublements, etc., qui soient absolus par rapport à lui. En choisissant donc le spectre de l'ion pur, on éliminerait l'influence de la concentration, celle de l'anion associé et également celle de la structure cristalline, qui intervient, comme nous le verrons, dans les composés solides.

J'ai étudié l'autre limite de l'absorption en solution c'est-à-dire le spectre d'une solution saturée de sulfate de praséodyme comparé à

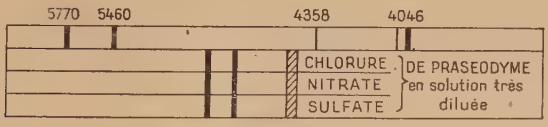


Fig. 3.

celui des cristaux qui s'y déposent. J'ai choisi, d'une part, le sulfate car l'influence des molécules d'eau sur le spectre d'un sulfate de terre rare cristallisé est négligeable, d'autre part le praséodyme, car il donne un spectre très net et très simple.

On voit (fig. 4) pour le sulfure cristallisé, un dédoublement de la raie située à 5 800 Å dans le spectre du sulfate en solution saturée. A part ce dédoublement, les autres raies sont les mêmes.

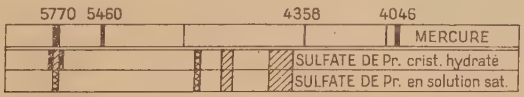


Fig 4.

Ce doublet observé est dû probablement à l'anisotropie existant dans l'état cristallin et disparaît en solution.

Il existe donc une certaine continuité dans la modification d'un spectre quand on part d'une solution très diluée (correspondant au spectre de l'ion pur), que l'on augmente la concentration progressivement jusqu'à saturation et que l'on passe ensuite à l'état cristallisé.

On peut comparer à ces cas-limites de l'absorption en solution le cas d'un ion complexe instable. J'ai expliqué au paragraphe « préparations » comment je pense avoir obtenu l'ion complexe de néodyme et d'hexantipyrine. J'ai pris comparativement les spectres du nitrate simple de néodyme et du nitrate de néodyme et d'hexantipyrine (fig. 5). Une anomalie est à noter : c'est l'élargissement à 5 740 Å d'une raie relativement fine dans le spectre de l'ion simple, quand la

concentration en antipyrine est très forte. Je reparlerai plus loin de ces composés de terres rares et d'antipyrine à l'état solide.

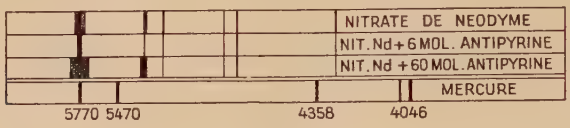


Fig. 5.

V. — SPECTRES DES COMPOSÉS SOLIDES DES ÉLÉMENTS DES TERRES RARES A L'ÉTAT TRIVALENT

Oxydes. — J'ai répété sur le néodyme les expériences d'Ephraïm et Bloch (46) sur les différentes formes du sesquioxyde de praséodyme. Comme toujours dans le cas de ce métal, les déplacements sont beaucoup moins grands que pour le praséodyme, et les différences se présentent sous la forme de rétrécissements ou de changements d'intensité de certaines raies ou groupes de raies (fig. 6). Cependant, dans les groupes où le déplacement se produit, il a lieu dans le même sens que pour le praséodyme. On voit sur la figure

Fig. 6.

que le spectre de la forme A, obtenue par fusion à haute température (système rhomboédrique, trapézoèdre trigonal) se compose de raies dont les longueurs d'ondes sont plus grandes que celles qui leur correspondent dans le spectre de la forme C, produit précipité et calciné (système cubique). Le spectre de A semble se rétrécir en se déplaçant vers l'infra-rouge.

C'est le premier cas de l'influence manifeste de la structure cristalline sur les spectres ; la différence observée entre les deux formes est plus grande que pour tout autre composé. La forme C qui donne des raies de plus petites longueurs d'onde que la forme A possède une symétrie plus grande. Cette symétrie plus grande correspond à des champs plus intenses qui exercent une attraction plus grande sur les couches électroniques de l'atome rare. La déformation de ces dernières entraîne des sauts d'énergie plus forts c'est-à-dire des fréquences plus grandes ($W = h\nu$), donc des longueurs d'onde plus petites.

D'autre part, Foex (269) a étudié la dilatation de ces oxydes et a trouvé qu'elle est plus grande pour C que pour A. La molécule étant plus volumineuse, on peut penser que l'atome de métal est plus déformé ; et l'hypothèse issue des résultats spectrographiques (grande déformation des couches électroniques donnant un spectre de petites longueurs d'onde) se trouverait ainsi vérifiée par ces mesures effectuées à l'aide d'une technique toute différente.

Oxalochlorures. — Le spectre de l'oxychlorure de praséodyme a été donné par Urbain (236) et présente des anomalies caractéristiques. J'ai effectué une comparaison directe avec l'oxalochlorure (fig. 7). Mais ce dernier corps, comme on peut le constater, ne présente pas le spectre singulier de l'oxychlorure : à la position des raies près, il n'est pas différent de celui des sels ordinaires de praséodyme.

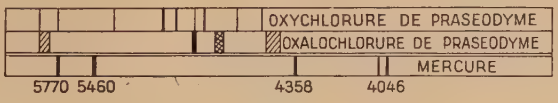


Fig. 7.

Les raies nombreuses et brillantes dn spectre de l'oxychlorure ne correspondent ni à celles de l'oxyde, ni à celles du chlorure. Elles sont donc spécifiques de ce composé. Indépendamment de toute hypothèse, on peut affirmer que la structure d'un oxychlorure n'est pas la même que celle d'un oxalochlorure, car le simple remplacement d'un atome d'oxygène par un groupement $C_2O_4^{=}$ ne modifierait pas le spectre de façon aussi profonde.

Sulfites. — Les spectres de l'hydroxyde, du carbonate et de l'oxalate de praséodyme possèdent des raies dont les longueurs d'onde sont de plus en plus petites du premier au dernier. Un même résultat a été obtenu pour la série hydroxyde-sulfite-sulfate dans le cas du praséodyme et dans celui du néodyme (fig. 8 et 9). Pour le sulfate il est indifférent de parler de $(SO_4)_3Pr_2$ ou de $(SO_4)_3Pr_2$, $8H_2O$ car ces deux corps, malgré leur différence de structure cristalline, ne présentent pas pratiquement de différence spectrale (les quelques angströms trouvés dans la littérature entrent dans le domaine de la précision des mesures).

Quand on passe de l'hydroxyde au sulfite et du sulfite au sulfate, on peut penser qu'un encombrement croissant de la molécule provoque une déformation de plus en plus grande des orbites électroniques, ce qui correspond bien à des longueurs d'onde plus petites (d'après l'hypothèse émise précédemment). Dans ce cas ce seraient

les noyaux, de plus en plus nombreux, des atomes associés qui attireraient plus fortement le cortège électronique de l'atome rare.

Bien que les noyaux soient électriquement saturés par leurs électrons propres, il est à peu près sûr que les domaines électroniques empiètent les uns sur les autres. Il n'est donc pas étonnant qu'un noyau agisse sur des électrons ne faisant pas partie du même atome.

Quand on examine les spectres de l'oxyde et du fluorure de Pr, on voit qu'il y a déplacement vers les petites longueurs d'onde entre le 1^- et le 2^-. Un atome de praséodyme est lié à *3* atomes dans PrF_3 et à *1 1/2* dans Pr_2O_3. Il est normal que l'attraction soit plus forte dans le premier cas que dans le second, et que le premier spectre d'absorption corresponde à des longueurs d'onde plus petites (même

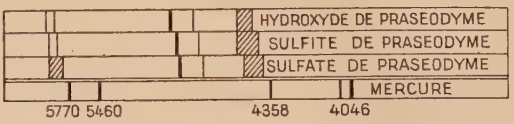


Fig. 8.

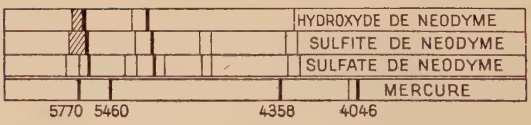


Fig. 9.

raisonnement que plus haut). On constate donc encore l'influence du nombre d'atomes associés à un atome rare. Il faudrait généraliser et malheureusement il est impossible de prendre le spectre du nitrure (dans lequel un atome de métal est lié à un atome d'azote) : ce composé est brun noir, donc entièrement absorbant dans le visible. Quant au carbure, il a la formule du carbure de calcium : la terre rare est bivalente et la liaison carbone-carbone est triple comme dans le carbure de calcium. Il doit être très intéressant au point de vue spectrographique à cause de ces deux particularités et nous nous proposons de l'étudier ultérieurement.

Revenons à l'attraction des noyaux étrangers sur les couches électroniques du métal rare. Les corps à haut poids moléculaire (phosphotungstates, silicotungstates, phosphomolybdates), dont nous parlerons plus loin, ne présentent pas le grand déplacement attendu par l'hypothèse précédente. Mais on peut admettre que, dans ces derniers, les atomes « non rares » sont groupés entre eux de façon très serrée et influencent moins le cortège électronique de la terre rare

que dans les précédents où ils entourent stériquement l'atome rare.

Examinons maintenant la famille des halogénures (48). Nous voyons que plus la charge du noyau associé croît (fluorure, chlorure, bromure, iodure), plus le spectre se déplace vers les grandes longueurs d'onde, les sels étant, bien entendu, cristallisés au même degré d'hydratation. Il ne s'agit pas ici d'une attraction de plus en plus grande due à une charge croissante du noyau et donnant des fréquences de plus en plus grandes; il est possible que prédomine alors le nombre croissant de couches électroniques dans la molécule, c'est-à-dire la distance croissante des noyaux.

Il faudrait comparer aux halogénures la série oxyde-sulfure. Malheureusement le spectre du sulfure dans le visible est impossible à obtenir pour la même raison que dans le cas du nitrure. D'autre part, on ne saurait pas à quelle forme cristalline de l'oxyde il faudrait le comparer.

De plus, dans tous les cas précédents, il est certain que se superpose et, peut-être, l'emporte, l'influence de la structure cristalline qui n'est pas la même, par exemple, pour le sulfite et le sulfate.

Phosphates. — Les résultats spectraux donnés par les phosphates de praséodyme (fig. 10) sont les suivants : il y a déplacement net vers les petites longueurs d'onde entre l'orthophosphate et le pyrophosphate, mais pas de différence sensible entre l'orthophosphate et le métaphosphate.

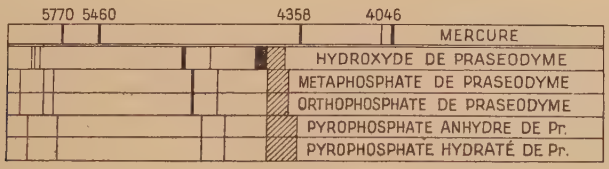


Fig. 10.

Malheureusement le pyrophosphate acide a été impossible à obtenir à l'état solide à cause de sa déliquescence. Le spectre du pyrophosphate de praséodyme est le même, que ce sel soit hydraté à $12H_2O$ ou anhydre.

Les phosphates (ortho, pyro, méta) ne paraissent pas non plus obéir à la loi de la décroissance des longueurs d'onde en fonction de la croissance du nombre d'atomes associés, mais on ne peut pas dire qu'ils forment une famille chimique analogue à celle des sulfites et des sulfates. Ces considérations prouvent qu'on ne peut tirer aucune conclusion sur les composés non binaires des terres rares.

Molybdates et tungstates. — Les spectres sont différents s'ils correspondent à une préparation par voie sèche ou à une préparation par voie humide (fig. 11). Dans le premier cas, le spectre du tungstate est légèrement déplacé vers les petites longueurs d'onde, par rapport à celui du molybdate.

Dans le second cas, pour le molybdate, le spectre du produit précipité présenterait un très petit déplacement vers le rouge, par rapport à celui du produit fondu. De plus les raies se trouvant dans le rouge sont différentes d'un spectre à l'autre, comme on peut le voir sur la figure.

Pour le tungstate, au contraire, le déplacement est net et a lieu vers les petites longueurs d'onde, quand on passe du composé obtenu par voie sèche au composé précipité. Les raies situées dans le rouge sont à peu près inexistantes pour les deux tungstates.

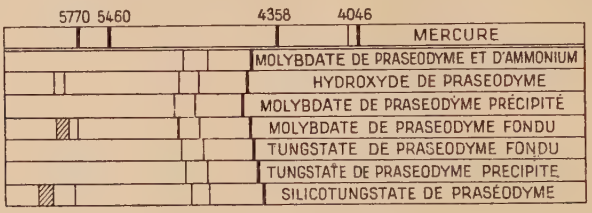


Fig. 11.

Si l'on calcine les produits précipités, les spectres sont les mêmes que ceux des corps préparés par fusion.

J'ai également étudié le spectre du molybdate double de praséodyme et d'ammonium ; il est décalé, comme celui des autres sels de praséodyme, vers les petites longueurs d'onde, par rapport à celui du molybdate simple.

Notons que les molybdates et les tungstates ont les spectres présentant les plus grandes longueurs d'onde parmi les sels ordinaires de terres rares. Le molybdate de praséodyme, par exemple, a un spectre de plus grandes longueurs d'onde que l'hydroxyde, il est donc comparable, à ce point de vue, à celui de l'oxyde. Mais, justement, Freed et Haenisch (63) proposent d'écrire les molybdates et les tungstates en notations dualistiques c'est-à-dire $3MoO_3$, Pr_2O_3 et $3WO_3$, Pr_2O_3. Au sommet des mailles cristallines se trouveraient des groupements MoO_3 et Pr_2O_3 et non des groupements $MoO_4^{=}$ et Pr^{+++}. On se trouverait devant un cas de covalence pour le métal rare et ceci amorce l'idée suivante que nous reprendrons ultérieurement : les liaisons de covalence donneraient des spectres de plus grandes longueurs d'onde que les liaisons d'électrovalence.

PHOSPHOTUNGSTATES, SILICOTUNGSTATES ET PHOSPHOMOLYBDATES. — Les spectres de ces corps dont les poids moléculaires sont très élevés n'offrent pas (nous l'avons déjà dit) de particularités spéciales (fig. 12).

Disons seulement que les remarques concernant le praséodyme s'appliquent au néodyme, à la différence près que le phosphotungstate de néodyme ne présente pas les anomalies signalées plus loin pour le praséodyme.

Le phosphotungstate de praséodyme donne un dédoublement pour la raie 4 910 Å, un léger déplacement vers le rouge pour la raie 4 770 Å et un rétrécissement de la raie 4 495 Å. De plus, le déplacement a lieu, par rapport à l'hydroxyde, normalement, vers les petites longueurs d'onde, et il est de l'ordre de celui de l'oxalate.

Le spectre du silicotungstate a, sans dédoublement ni élargissement, des raies semblables au précédent, au point de vue longueurs

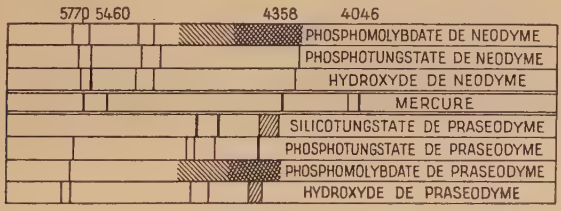


Fig. 12.

d'onde. Ces longueurs d'onde sont plus petites que celles du spectre du tungstate simple, même précipité.

Quant au phosphomolybdate, ses raies sont décalées vers le rouge par rapport à celles des composés précédents. Et, comme on pouvait s'y attendre, ne sont pas visibles celles situées dans le domaine d'absorption propre de l'ion phosphomolybdique. Ce cas est analogue à celui du chromate ou du chloroplatinate (49). On peut y joindre l'exemple d'un nitrate double de terre rare avec le nickel ou le cobalt (178) : les raies se trouvant dans celles plus larges, du nickel ou du cobalt, sont invisibles.

On a simplement la superposition de deux spectres et les raies sont « noyées » dans la bande d'absorption propre de l'anion. Quand les raies des terres rares disparaissent même dans la région du spectre ne correspondant pas à la bande, ceci est dû probablement (dans le chromate par exemple : (49)) à une opacité relativement grande du composé. Du reste j'ai pris le spectre d'absorption de solutions (placées l'une devant l'autre) de chlorure de praséodyme et de chromate de potassium, de même concentration en ions Pr^{+++}

et $CrO_4^{=}$ l'un par rapport à l'autre que dans $(CrO_4)_3Pr_2$. Je n'ai pas aperçu non plus les raies du praséodyme situées dans le domaine de non-absorption du chromate.

Notons encore que l'influence des molécules d'eau est nulle pour la famille des phosphotungstates, silicotungstates et phosphomolybdates, ce qui était à attendre.

Complexes ou le métal rare est engagé dans le cathion. — Les perchlorates d'hexantipyrine et de terres rares ont pour formule :

$$[M(COC_{10}H_{12}N_2)_6](ClO_4)_3$$

où :

$$M = Pr, Nd, \text{ etc...}$$

J'ai pris les spectres des sels de praséodyme et de néodyme (fig. 13). Il n'y a pas apparemment de déplacement notable entre ces spectres et ceux des sels simples des mêmes métaux. Il est à remarquer que les raies de ces spectres sont très peu intenses et très floues.

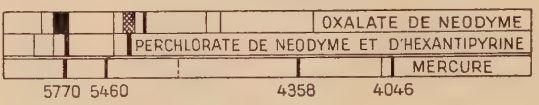
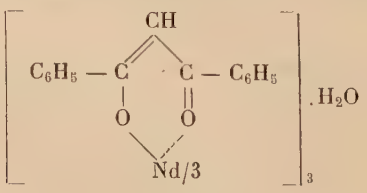


Fig. 13.

Or, à l'intérieur de tels ions complexes, les liaisons sont sans doute dipolaires ; elles sont donc assez lâches et il est normal qu'elles influencent peu les spectres.

Ce cas est le même pour les sels hydratés et les ammoniacates (47) qui correspondent à de véritables complexes entre le métal et les molécules d'eau ou d'ammoniac par liaisons ion-dipôle. Ceci, du reste, n'est pas spécifique des terres rares. Les différences observées pour ces dernières doivent être attribuées à l'influence de la structure cristalline.

Complexe interne (complexe de néodyme avec une β-dicétone). — M. et R. Freymann avaient donné des résultats concernant les acétylacétonates de terres rares à l'état solide. Poursuivant leur travail, j'ai étudié le sel de dibenzoylméthane avec le néodyme :



Ce corps a un spectre nettement déplacé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui de l'hydroxyde, comme on peut le voir sur la figure 14.

Dans ce complexe la terre rare est en quelque sorte liée au reste de la molécule de deux façons : par covalence et par électrovalence, puis-

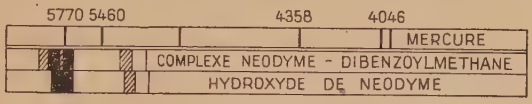
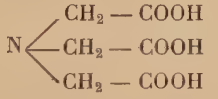


Fig. 14.

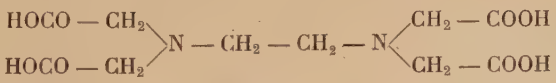
que ce composé est le *sel* de l'acide dibenzoylméthane. Il est possible qu'il se range dans la catégorie des complexes internes qui sont, comme le cyanure de mercure, des composés non ionisés en solution.

Spectrographiquement, ces raies de longueurs d'onde relativement plus grandes semblent correspondre (même déduction que précédemment) à une contraction de l'atome rare.

Complexes ou le métal rare est engagé dans l'anion. — Ces complexes correspondent, comme nous l'avons vu, aux acides nitrilotriacétique ou trilon A (TA) :



et éthylènediaminetétracétique ou trilon B (TB) :



J'ai établi (voir chapitre précédent) que le sel sodique du complexe Pr-TA a pour formule :

$$[(N(CH_2CO_2)_3)_2M]Na_3$$

et nous l'avons comparé au sel simple de formule :

$$[N(CH_2CO_2)_3]M$$

avec M = Pr, Nd, etc...

Les résultats spectraux sont les suivants (fig. 15) : le sel simple suit la loi des autres sels ordinaires, aussi bien pour le praséodyme que pour le néodyme, c'est-à-dire que son spectre est décalé vers les petites longueurs d'onde par rapport à celui de l'oxyde ou de l'hydroxyde, le déplacement étant plus petit (comme toujours) dans le cas du néodyme que dans celui du praséodyme. Les sels complexes, au contraire, correspondent à des longueurs d'onde plus grandes que

les sels simples. Néanmoins, pour le praséodyme, les longueurs d'onde de ce dernier sont plus petites que celles du spectre de l'hydroxyde.

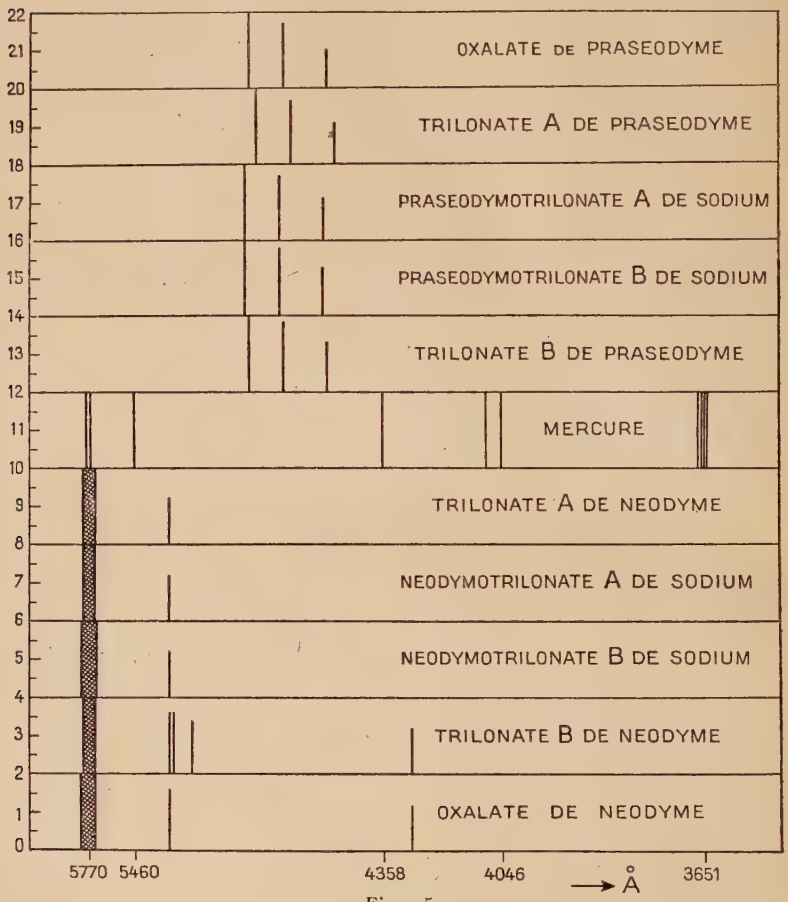


Fig. 15.

Dans le cas du trilon B, le sel complexe de sodium a pour formule :

$$[M(TB)]Na$$

et le sel simple :

$$(TB)M.$$

Au point de vue spectral, j'ai obtenu les mêmes résultats que pour le TA, c'est-à-dire un déplacement vers les grandes longueurs d'onde

quand on passe du sel simple au sel complexe. Une anomalie se produit pour le néodyme dont la raie située à 5 250 Å, dans le sel simple du TA, se dédouble dans le sel simple du TB.

Il n'y a pas de différence spectrale entre les complexes avec le TA et avec le TB.

La figure donne non seulement la position des raies mais leur intensité relative mesurée à l'aide d'un microphotomètre.

Le mode de liaison, à l'intérieur de l'ion complexe est une *covalence* c'est-à-dire une liaison forte provoquant probablement une contraction de l'atome rare, d'où le déplacement vers les grandes longueurs d'onde, comme dans le cas de l'oxyde.

En ce qui concerne l'influence du mode de liaison sur le spectre, il s'avère que les liaisons ioniques ou ion-dipôle modifient peu le spectre par rapport à celui de l'ion simple. Mais les liaisons covalentes donnent un déplacement net vers les grandes longueurs d'onde.

Les composés à électrovalence sont donc ceux présentant les plus petites longueurs d'onde parmi tous les composés de terres rares mais par contre ils semblent influencés assez fortement par la position et le nombre des atomes voisins.

Ephraïm et Bloch (46) ont constaté ce déplacement vers les grandes longueurs d'onde quand on passe d'une électrovalence à une covalence. Ils citent l'oxyde et le chlorure de praséodyme mais les explications qu'ils donnent ne me semblent pas satisfaisantes. Ils pensent que, dans Pr_2O_3, la formation d'octets sans perte d'électrons correspond à un volume plus grand de l'atome rare que dans $PrCl_3$ où il y a perte de trois électrons. Ils en tirent la conclusion discutable que le volume étant plus grand pour l'oxyde, on pouvait attendre le déplacement vers les grandes longueurs d'onde, quand on passe du chlorure à l'oxyde. Or si vraiment le volume était plus grand, il y aurait une dilatation des couches électroniques et il faudrait prévoir un déplacement vers les petites longueurs d'onde, comme nous l'avons déjà fait remarquer. De plus, ils omettent que les transitions électroniques responsables de l'absorption ont lieu sur une couche profonde (N) et que les échanges d'électrons, dans les associations d'atomes, n'ont lieu que sur les couches externes (couches des électrons de valence).

De tout ce qui précède, on peut conclure que le spectre d'absorption, dans le cas des terres rares, n'est pas une propriété ionique puisqu'il existe, quelle que soit la nature du composé. Et ceci correspond bien au fait que les modifications électroniques ont lieu à l'intérieur des couches profondes de l'atome.

En résumé, les différentes causes susceptibles de modifier l'absorption sont de plusieurs sortes et se superposent : le spectre est fonction du mode de liaison, de la proximité des atomes et surtout de la structure cristalline du composé.

Une étude cristallographique poussée et systématique des terres rares serait une contribution intéressante à notre travail. Certains auteurs, comme Spedding et Nutting (228) l'ont, du reste, abordée partiellement dans sa relation avec la spectrographie. Signalons également à ce propos le travail théorique de Hellwege (104) et en particulier ses observations sur l'éthylsulfate et le bromate d'europium, tous deux cristallisés à $9H_2O$.

Il serait donc important de vérifier, si, non seulement pour l'oxyde mais pour tous les composés, une plus grande symétrie donne toujours un déplacement vers les petites longueurs d'onde. Il faudrait également pouvoir comparer d'une façon générale les spectres de deux composés d'un même métal rare, cristallisés dans le même système. Et il est probable qu'alors interviendraient la dimension de la maille et celle du rayon de l'ion associé.

Nous nous proposons de reprendre, de façon systématique, toutes ces études ultérieurement.

VI. — ÉTUDE DE QUELQUES COMPOSÉS DE TERRES RARES NON TRIVALENTS ET CONSÉQUENCES QUI EN DÉCOULENT

On sait que les terres rares présentent une trivalence générale, mais qu'il existe d'une part certains éléments susceptibles d'être engagés à l'état divalent (Sm, Eu, Yb) et d'autres qui peuvent présenter des valences > 3 (Ce, Pr, Tb). Parmi ces derniers, seul le Ce présente une tétravalence bien définie, caractérisée par un certain nombre de composés stables, solubles ou insolubles. L'étude des terres rares présentant une divalence a été faite par différents auteurs (27 et 31) et les conclusions qui découlent de leurs recherches et qu'il est intéressant de rappeler sont les suivantes : le changement de valence s'accompagne d'une modification spectrale mais l'allure du spectre est conservée, ce qui est compréhensible, étant donné que les raies d'absorption des terres rares dépendent d'une couche profonde, alors que ce sont les couches externes qui sont responsables de l'état d'ionisation.

Pour les valences > 3, existent également quelques travaux relatifs au Ce tétravalent.

Dans mon travail, je me suis particulièrement attachée à étudier les composés solides et insolubles dans l'eau. L'étude de l'oxyde de terbium Tb_4O_7 n'a pas présenté de difficultés, non plus que celle du bioxyde de cérium. Mais par contre, celle de l'oxyde de Pr, Pr_6O_{11}, entièrement absorbant, m'a conduite, pour faire apparaître un spectre éventuel, à effectuer des « dilutions » à l'état solide, particulièrement dans de l'alumine. Comme nous le verrons plus loin, ces expé-

riences ont permis de mettre en évidence non un spectre d'oxyde de Pr, mais un spectre d'aluminate. Ce résultat imprévu, qui prouve la possibilité de rechercher et de caractériser des composés nouveaux, a été étendu et précisé dans le cas du Nd, comme nous le verrons plus loin.

Oxyde de terbium, Tb_4O_7 et oxyde de cérium, CeO_2. — Rappelons que ces éléments à l'état trivalent donnent des composés qui sont blancs. Le terbium a un spectre d'absorption très peu sensible dans le visible, spectre dont l'intensité et la répartition des raies donnent aux sels une apparence incolore. Le cérium n'absorbe que dans l'ultra-violet, à partir de 3 200 Å.

Par contre, les spectres des deux oxydes, Tb_4O_7 et CeO_2, ont une

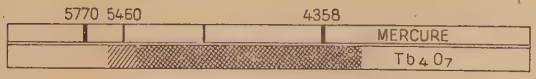


Fig. 16.

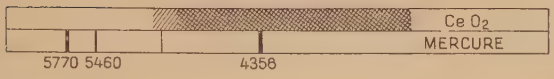


Fig. 17.

bande d'absorption commençant à 5 500 Å pour le Tb et à 5 400 Å pour le Ce et s'étendant dans l'ultra-violet (fig. 16 et 17).

On peut donc dire que les spectres des peroxydes de terres rares se présentent de façon très différente des spectres des composés de ces éléments à l'état trivalent. On ne retrouve plus les raies caractéristiques et les spectres se composent d'un large domaine d'absorption, commençant dans l'infra-rouge pour le praséodyme, dans le visible pour le terbium et le cérium et s'étendant dans l'ultra-violet.

Oxyde de terres cériques (ou oxyde de mischmétal). — J'ai pris également le spectre (fig. 18) du mélange d'oxydes de terres cériques appelé « oxyde de mischmétal » qui est brun à cause de la présence

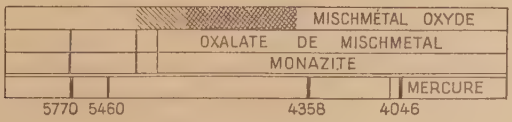


Fig. 18.

de Pr_6O_{11}. J'ai constaté qu'il absorbe toutes les petites longueurs d'onde jusqu'à 5 000 Å environ. Mais même dans la partie non absorbée, les raies de l'oxyde de néodyme n'apparaissent pas. Par contre, si l'on attaque ces oxydes et qu'on les transforme en oxalates, les raies qui apparaissent sont celles du néodyme. Et ce résultat est celui donné par la monazite (déjà étudiée par Corin (30)) qui est le minerai initial, à partir duquel est obtenu, au cours des séparations, le mischmétal. La monazite contient uniquement des éléments trivalents, puisque c'est un phosphate de terres cériques. Comme le néodyme est en beaucoup plus grande proportion que le praséodyme dans ces mélanges et que son spectre est plus sensible, le résultat précédent s'explique aisément.

Résultats obtenus a partir de Pr_6O_{11} : détermination d'aluminates de terres rares. — La couleur noire de l'oxyde de Pr ne permet de faire apparaître aucun spectre. En me basant sur le fait que l'on peut faire apparaître un spectre en diluant une solution trop absorbante dans tout le domaine spectral, j'ai essayé de « diluer » l'oxyde de Pr de différentes manières.

Essai de dilution mécanique. — L'oxyde a été broyé très finement et mélangé intimement à des oxydes blancs comme ceux de lanthane et d'aluminium. J'ai constaté un résultat absolument négatif : le produit fin obtenu ne donne qu'un spectre sans raies (fines ou floues).

Essai de dilution par précipitation simultanée. — Le mode opératoire est le suivant : un mélange de sel de Pr et de sel de l'élément diluant en solution est précipité par l'ammoniaque. Le mélange d'hydroxydes après lavage est calciné à 1 000°, c'est-à-dire à une température où les carbonates sont décomposés.

Le mélange oxyde de lanthane-oxyde de praséodyme, dont la coloration marron s'éclaircit avec la dilution, ne donne, comme précédemment, aucun spectre caractéristique.

Par contre un spectre, très net et caractéristique, est obtenu pour le mélange Pr-Al. Etant donné les résultats obtenus pour le mélange Pr-La, j'ai pensé que ce spectre ne pouvait être celui de Pr_6O_{11}, mais celui d'un composé nouveau de Pr.

Pour déterminer la formule de ce composé, j'ai été conduite à l'étude systématique des mélanges alumine-oxyde de Pr et parallèlement à celle des mélanges alumine-oxyde de Nd, qui permettent d'apporter des arguments supplémentaires, car le spectre de l'oxyde trivalent de Nd existe dans les conditions normales de mes expériences.

La méthode des spectres d'absorption à l'état solide nous a donc permis de prouver directement l'existence d'un aluminate de terre

rare et d'établir sa formule. En effet un spectre caractéristique (fig. 19) est obtenu pour la combinaison équimoléculaire $Al_2O_3 — Nd_2O_3$ réalisée par calcination à haute température d'un mélange précipité.

Le spectre de $Al_2O_3 — Nd_2O_3$ ne contient aucune des raies du spectre de l'oxyde, alors que le mélange $Al_2O_3 — 2Nd_2O_3$, par exemple, préparé dans les mêmes conditions, contient à la fois les raies précédentes et celles de l'oxyde, à la même intensité.

L'existence d'un aluminate AlO_3Nd semble donc démontrée.

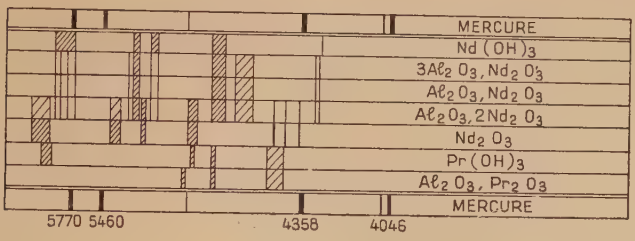


Fig. 19.

L'expérience précédente permet d'affirmer qu'il n'existe pas d'aluminate sans lequel on dit :

$$\text{mol. Nd} \Big/ \text{mol. Al} > 1$$

On a donc toujours :

$$Nd/Al \leq 1$$

et

$$Nd/Al = 1 \text{ correspond au composé précédent.}$$

Je me suis demandé s'il existait un aluminate avec $Nd/Al < 1$, de formule par exemple $(AlO_2)_3Nd$, par analogie avec celle d'un aluminate alcalin. Le spectre du mélange $3Al_2O_3 — Nd_2O_3$ contient toutes les raies de l'aluminate précédent, mais moins intenses. On peut expliquer ceci par le fait qu'en calcinant le mélange $3Al_2O_3 — Nd_2O_3$, on a formé le corps $Al_2O_3 — Nd_2O_3$ qui se trouve dilué dans un excès d'alumine et cette dernière n'absorbe pas du tout, naturellement, dans cette région.

On peut conclure, et je me propose de le vérifier par d'autres méthodes, qu'il n'existe qu'un aluminate de terre rare.

L'aluminate de praséodyme AlO_3Pr a également un spectre caractéristique. Mais on ne peut pas faire, dans ce cas, la même démonstration que pour le néodyme, car l'oxyde en excès existe sous une forme peroxydée Pr_6O_{11}, produit noirâtre, qui ne donne aucun spec-

tre d'absorption dans les conditions indiquées. Il faudrait pour caractériser l'excès de praséodyme, réduire le produit par l'hydrogène. On verrait alors apparaître le spectre caractéristique de Pr^{+++}, dans Pr_2O_3. Mais il est certain que, s'il existe un aluminate de néodyme, il existe également un aluminate de praséodyme.

VII. — RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Le but de ce travail a été d'étudier systématiquement les différents facteurs susceptibles de modifier les spectres d'absorption des terres rares à l'état solide, en parallèle avec les études portant sur les spectres d'absorption en solution.

J'ai été amenée à étudier les spectres de produits nouveaux et j'ai décrit leurs préparations, en particulier celle des complexes que donnent le praséodyme et le néodyme avec les acides nitrilotriacétique et éthylènediaminetétracétique. J'ai établi que ces ions complexes sont très stables en solution, et j'ai déterminé leurs formules.

Dans mon travail proprement spectrographique, je me suis attachée d'abord aux cas-limites de l'absorption en solution. J'ai montré qu'en solution très diluée, l'influence de l'anion associé était nulle, c'est-à-dire que l'on avait alors le spectre de l'ion rare proprement dit.

J'ai mis en évidence les différences spectrales qui existent entre une solution saturée de sulfate de praséodyme et les cristaux de $(SO_4)_3Pr_2, 8H_2O$.

J'ai également étudié l'influence, sur le spectre de l'ion complexe de néodyme et d'hexantipyrine, de l'addition d'un excès d'antipyrine, addition destinée à augmenter la très faible stabilité de cet ion en solution. Cette influence se manifeste par un élargissement de certaines raies. Ceci a été fait en relation avec l'étude du spectre du perchlorate de néodyme et d'hexantipyrine qui est insoluble.

Puis j'ai entrepris l'étude des spectres d'absorption des terres rares, à l'état solide, en cherchant à engager l'élément rare dans le plus grand nombre possible de composés de nature différente. J'ai pris en premier lieu les spectres de l'oxyde de néodyme sous ses deux formes cristallines et j'ai constaté des résultats analogues à ceux obtenus dans le cas du praséodyme. Ceci vérifierait le fait que la structure cristalline influence profondément le spectre. Il semble même que l'on puisse dire qu'une grande symétrie déplace les raies d'un spectre vers les petites longueurs d'onde, puisque le spectre de l'oxyde cristallisé sous la forme cubique correspond à des longueurs d'onde plus petites que celui de l'oxyde cristallisé sous la forme rhomboédrique.

J'ai comparé ensuite le spectre de l'oxalochlorure de praséodyme à celui de l'oxychlorure, mais ce rapprochement des spectres de ces deux sels nous a permis de conclure qu'ils étaient de nature très différente : le spectre de l'oxalochlorure se présente comme celui de la plupart des composés de praséodyme sans offrir les anomalies caractéristiques de celui de l'oxychlorure.

J'ai voulu étudier ensuite le comportement du spectre de l'élément rare à l'intérieur d'une même famille chimique. J'ai comparé les sulfites et les sulfates de praséodyme et de néodyme et il m'a semblé qu'un encombrement plus grand à l'intérieur de la molécule correspondait à un déplacement vers les petites longueurs d'onde.

De plus, non seulement le nombre mais la charge et la position des atomes non rares dans la molécule interviennent. Le spectre du tungstate de praséodyme, par exemple, se compose de raies de plus petites longueurs d'onde que celui du molybdate préparé dans les mêmes conditions.

Signalons à ce propos que ces sels ont des raies de plus grandes longueurs d'onde que les autres sels du même métal.

Par contre les différents phosphates (ortho, pyro, méta) donnent des spectres qui leur sont propres mais qu'il est difficile d'interpréter.

J'ai ensuite pris les spectres de composés dont le poids moléculaire est très élevé, c'est-à-dire dont la molécule contient beaucoup d'atomes : phosphotungstates, silicotungstates, phosphomolybdates. Les spectres ont des longueurs d'onde comparables à celles qui correspondent aux autres sels. Il faut admettre que les atomes étrangers à l'atome rare sont groupés, si l'on veut essayer d'appliquer la loi de l'influence sur le spectre des autres atomes de la molécule.

Cette loi semble s'énoncer ainsi : un encombrement stérique de plus en plus grand ainsi qu'une charge croissante du noyau de l'ion associé semblent déformer les couches électroniques, et les électrons excités absorbent alors une énergie plus grande pour revenir à leurs positions initiales ; ceci se traduit, d'après la loi de Planck, par des fréquences plus grandes, donc des longueurs d'onde plus petites dans le spectre correspondant.

J'ai étudié enfin le comportement des spectres des composés de terres rares quand il y a formation d'un ion complexe. Quand il s'agit d'un cation de terre rare et d'hexacoordinence (perchlorate de néodyme et d'hexantipyrine), le spectre est peu modifié par rapport à celui d'un sel simple. Mais quand il y a formation d'un anion complexe (avec les acides nitrilotriacétique et éthylènediaminetétracétique) le spectre est nettement déplacé vers les grandes longueurs d'onde, comme s'il s'agissait d'un oxyde. Or dans un anion complexe comme dans un oxyde, les liaisons sont covalentes et il semble qu'une covalence ait pour conséquence un spectre de longueurs d'onde relativement plus grandes. Un même résultat a été obtenu

pour le complexe de néodyme avec le dibenzoylméthane. Cependant le problème reste très difficile à résoudre, étant donné que, pour chaque composé, les trois influences précédentes (encombrement stérique, structure cristalline et mode de liaison) se superposent.

J'ai également signalé que les peroxydes de terres rares (Pr_6O_{11}, Tb_4O_7, CeO_2) se comportaient très différemment des composés correspondant à une trivalence. Il n'y a plus de raies, mais apparition d'un large domaine d'absorption.

Enfin j'ai montré que la méthode employée permettait la mise en évidence de composés nouveaux. J'ai préparé et identifié spectrographiquement un aluminate de néodyme dont j'ai directement établi la formule.

VIII. — BIBLIOGRAPHIE

(1) J. A. Anderson. — *Astrophysical Journal*, 1907, **26**, 73-94.
(2) J. A. Anderson. — *Phys. Rev.*, 1908, **26**, 520-521.
(3) Bachman. — *Glass Industr. USA*, 1947, **28**, 515.
(4) W. C. Ball. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1912, **87**, 121.
(5) H. Becquerel. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1883, **30**, 5.
(6) H. Becquerel. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1888, **14**, 257-279.
(7) J. Becquerel. — *C. R.*, 1907, **145**, 1150.
(8) J. Becquerel, H. Kamerlingh, Onnes et W. J. Dehaas. — *Konnikl. Akad. Van Vetersdr.*, Amsterdam Wisk en Natk , 1925, **34**, 1179-1191.
(9) J. Becquerel et H. K. Onnes. — *C. R.*, 1908, **146**, 625-698.
(10) Benton et Kinsey. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1948, **23**, nos 1-10.
(11) E. Berger. — *Glastechn. Ber.*, 1935, **13**, 430-431.
(12) Alain Berton. — *C. R.*, 1941, **243**, 653-655.
(13) A. Berton. — *C R* , 1941, **213**, 1001-1004.
(14) A. Berton. — *Thèse Paris*, 1944.
(15) A. Berton et F. Boulanger. — *C. R.*, 1947, **224**, 1153-1154.
(16) H. Beutler. — *Astrophysic.*, 1939, **5**, 89, 283-319.
(17) O. Blank. — *Acta Physicochim. URSS*, 1938, **9**, 103-110.
(18) J. A. Borouik et T. A. Burova. — *C. R. Acad. Sci. URSS*, 1937, **16**, 311-312.
(19) D. M. Bose. — *Nature* (London), 1937, **140**, 109.
(20) D. M. Bose et S. Datta. — *Nature*, 1931, **128**, 270-271.
(21) F. Boulanger. — *C. R.*, 1951, **233**, 650-651.
(22) Broer. — *Physica*, 1946, **12**, 642.
(23) Broer, Gorter et Hoogschagen. — *Physica*, 1945, **11**, 251.
(24) Rita Brunetti. — *Nuovo Cimento*, 1928, **5**, 391-403.
(25) L. Bruninghaus. — *C. R.*, 1909, **149**, 1124-1127.
(26) Butement. — *Transactions of the Faraday Society*, 1948, **44**, 9, 617.

(27) F. D. S. Butement et H. Terrey. — *J. Chem. Soc.*, 1937, 1112-1113.
(28) Chow. — *Zeit. für Physik.*, 1947, **52**, 124.
(29) Coblentz. — *Inv. of infra-red spectra. Wash.*, 1908, **5**, 7-51.
(30) F. Corin. — *Ann. Soc. Scient. Bruxelles* (série B), 1931, **51**, 148-155.
(31) N. Mc Coy. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1577-1580.
(32) Crookes. — *Chem. News*, 1886, 75.
(33) Ctyroky. — *Glastechn. Ber.*, 1940, **18**, 1-7.
(34) S. Datta. — *Sci. and Cult.*, 1935, **1**, 437-438.
(35) S. Datta et Monindra Mahan Deb. — *Indian J. Physics Proc. Indian ASS Cultivat Sci.*, 1936, **10**, 163-170.
(36) Albert Debecq. — *Verre, silicates ind.*, 1935, **6**, 100-101.
(37) O. Deutschbein. — *Ztschr. f. Phys.*, 1936, **102**, 772.
(38) O. Deutschbein. — *Z. Ges. Naturwiss.*, 1938, **4**, 237-238.
(39) O. Deutschbein. — *Ann. der Physik*, 1939 [5], **36**, 183-188.
(40) V. Dolejsek et C. Zadkevic. — *Coll. Trav. Tchèques*, 1939, **11**, 196-210.
(41) F. Douville, C. Duval et J. Lecomte. — *Bull. Soc. Chim.*, 1942 [5], **9**, 548-570.
(42) Dubois. — *Phys. Zeit.*, 1912, **13**, 128-136.
(43) Cecil B Ellis. — *Phys. Rev.*, 1936 [2], **50**, 675.
(44) Cecil B. Ellis. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1936, **11**, 22.
(45) Cecil B. Ellis et Harvey Hall. — *Phys. Rev.*, 1938 [2], **54**, 478-479.
(46) Fritz Ephraim. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1928, **61**, 80-83.
(47) Fritz Ephraim et Rudolf Bloch. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1926, **59**, 2692-2705.
(48) Fritz Ephraim et Rudolf Bloch. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1928, **61**, 65-72.
(49) Fritz Ephraim et Rudolf Bloch. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1928, **61**, 72-80.
(50) Fritz Ephraim et Rudolf Bloch. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1929, **62**, 1520-1525.
(51) Fritz Ephraim et R. Bloch. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1929, **62**, 1, 39-50.
(52) F. Ephraim, G. Jantsch et Cl. Zapata. — *Helv. Chim. Acta*, 1933, **16**, 261-267.
(53) F. Ephraim et Priyadaranan Ray. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1929, **62**, 1509-1519.
(54) H. Ewald. — *Z. Phys.*, 1938, **110**, 428-435.
(55) H. Ewald. — *Ann. Phys.*, 1939 [5], **34**, 209-236.
(56) Lorenzo Fernandès. — *Ztschr. Anorg. allg. Chem.*, 1928, **169**, 267-271.
(57) Lorenzo Fernandès. — *Atti R. Acad. Lincei* (Roma) Rend, 1938 [6], **6**, 413-417.
(58) O. W. Fialkovskaja et S. M. Katchenkov. — *J. exp. theor. et Phys.*, 1938, **8**, 288-290 ; *Acta Physicochim. URSS*, 1939, **10**, 579-582.
(59) O. V. Fialkovskaja. — *Dakl. Akad. Nauk SSSR*, 1950, **74**, 469-472.
(60) Franzen, Woudenberg et Gorter. — *Physica*, 1943, **10**, 365.
(61) Simon Freed. — *Physical Rev.*, 1931 [2], **38**, 2122-2130.
(62) S. Freed. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 655-656.

(63) S. Freed et Eware L. Haenisch. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 26-29.
(64) S. Freed et J. G. Harwell. — *Kou. Akad. Wetensch. Amsterdam Proc.*, 1932, **35**, 979-994.
(65) S. Freed et J. G. Harwell. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 54-62.
(66) S. Freed et C. J. Hochanadel. — *J. Chem. Phys.*, 1949 [17], **7**, 664 et 665.
(67) S. Freed et C. J. Hochanadel. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, nº 6, 780-782.
(68) S. Freed et H. F. Jacobson. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 654-655.
(69) S. Freed et S. Katcoff. — *Physica*, 1948, 14-17.
(70) S. Freed et Raymond J. Mesirow. — *J. Chem. Physics*, 1937, **5**, 22-25.
(71) S. Freed et F. H. Spedding. — *Nature*, 1929, **125**, 535-536.
(72) S. Freed et Frank H. Spedding. — *Physical Rev.*, 1929 [2], **34**, 945-953.
(73) S. Freed et F. H. Spedding. — *Physical Rev.*, 1930 [2], **35**, 212-213.
(74) S. Freed et F. H. Spedding. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3747-3756.
(75) S. Freed et F. H. Spedding. — *Physical Rev.*, 1931 [2], **38**, 670-678.
(76) S. Freed et S. J. Weissman. — *J. Chem. Physics*, 1938, **6**, 297.
(77) Freed et Weissman. — *J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 227.
(78) Freed et Weissman. — *J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 840-842.
(79) Freed et Weissman. — *J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 878-879.
(80) Freed et Weissman. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 440.
(81) Freed, Weissman et Fortress. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1079-1085.
(82) S Freed et S. J. Weissman, Fred E. Fortress et H. F. Jacobson. — *J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 824-828.
(83) M. Freymann et R. Freymann. — *C. R.*, 1940, **211**, 785-788.
(84) R. Freymann et S. Takvorian. — *C. R.*, 1932, **194**, 963-964.
(85) J. Friend et N. Hall. — *Analyst*, 1940, **65**, 144-148.
(86) James Gardiner. — *J. Chem. Soc. London*, 1926, 1518-1522.
(87) Ch. Garnier. — *Soc. Fribourgeoise Sc Nat.*, 1914.
(88) Ch. Garnier. — *Thèse Fribourg*, 1915, 59.
(89) H. Gobrecht. — *Phys. Z.*, 1936, **37**, 153.
(90) H. Gobrecht. — *Phys. Z.*, 1936, **37**, 549.
(91) H. Gobrecht. — *Z. Techn. Physik.*, 1936, **17**, 425-426 ; *Phys. Z.*, 1936, **37**, 851-852.
(92) H. Gobrecht. — *Ann. Phys.*, 1937 [5], **28**, 675-700.
(93) H. Gobrecht. — *Z. Ges. Naturwiss.*, 1937, **3**, 351-352.
(94) H. Gobrecht. — *Ann. der Phys.*, 1938 [5], **31**, 609-608.
(95) H. Gobrecht. — *Ann. Physik*, 1938 [5], **31**, 755-760.
(96) H. Gobrecht et R. Tomaschek. — *Ann. Physik*, 1937 [5], **29**, 314-331.
(97) Haidinger. — *Wien. Ber.*, 1852, **8**, 97-133.
(98) Kenzo Harai. — *J. Chem. Soc. Japan.*, 1938, **59**, 899-901.
(99) Hartley. — *Chem. News*, 1886, 179.
(100) H. Hartmann et E. Lorenz. — *J. Elektrochem. angew. phys. Chem.*, 1950, **54**, nº 5, 341-342.
(101) K. H. Hellwege. — *Z. Physik*, 1939, **113**, 192-202.
(102) Hellwege. — *Ann. der Physik*, 1940 [5], **37**, 226-248.
(103) Hellwege. — *Z. Phys.*, 1941, 117-204.
(104) Hellwege. — *Naturwissenschaften Dtsch.*, 1947, **34**, nº 8, 225-232.

(105) K. H. Hellwege et H. G. Kahle. — *Z. Phys. Ztschr.*, 1951, **129**, 151-162-184.
(106) K. H. Hellwege et Rœver. — *Z. Phys.*, 1939, **114**, 564-570.
(107) K. F. Herzfeld. — *Physik Ztsch.*, 1921, **22**, 344-346.
(108) Hoffmann et Bugge. — *Ber.*, 1908, **41**, 3783-3789.
(109) Hoffmann et Bugge. — *Ber.*, 1940, **43**, 2631-2636.
(110) K. A. Hoffmann et K. Höschele. — *Ber.*, 1914, **47**, 240.
(111) Hoffmann et Kirmreuther. — *Z. Phys. Chem.*, 1910, **71**, 312.
(112) Hoogschagen. — *Physica*, 1945, **11**, 513.
(113) Hoogschagen et Gorter. — *Physica*, 1948, **14**, 197.
(114) Hoogschagen, Scholte, Kruyer. — *Physica*, 1945, **11**, 504.
(115) Hoogschagen, Snoek, Gorter. — *Physica*, 1943, **11**, 518.
(116) Hoogschagen, Snoek, Gorter. — *Physica*, 1945, **10**, 696.
(117) John P. Howe et W. S. Herbert. — *J. Chem. Physica*, 1939, **7**, 277-278.
(118) H. L. Howes et M. K. Slattery. — *Journ. Apt. Soc. America*, **15**, 17-24.
(119) Humpidge. — *Chem. News*, 1886, 154.
(120) T. Inaue. — *Bull. Chem. Soc. of Japan.*, **1**, 9-15.
(121) H. Jones. — *Phys. Zeits.*, 1912, **13**, 649.
(122) H. Jones. — *Ann. der Physik*, 1914, **45**, 555.
(123) H. C. Jones et W. W. Strong. — *Am. Chem. Journal*, 1912, **47**, 137.
(124) H. Jones et ses collaborateurs. — *Carnegie Inst. of Wash. Publ.*, **15**, 110-130 et 160 ; *Phil. Magazine*, may 1912, 737.
(125) C. Joos. — *Ann. der Physik*, 1926 [4], **81**, 1076.
(126) G. Joos et H. Ewald. — *Naturwiss.*, 1937, **25**, 636-637.
(127) G. Joos et H. Ewald. — *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys.* (NF), 1938, **3**, 71-75.
(128) Joos et Hellwege. — *Ann. der Physik*, 1941 [5], **39**, 25-29.
(129) Paul Joye. — *Arch. des sciences physiques et naturelles*, 1913. **2**, 4160 et 113-138.
(130) Paul Joye. — *Arch. des sciences physiques et naturelles*, 1913, **2**, 431-438.
(131) Kapnicky et Koehler. — *J. Amer. ceram. Soc.*, 31, 1948, **11**, 321 et 322.
(132) S. M. Katchenkov. — *C. R. Acad. Sci. URSS* (NS), 1938, **18**, 557-558.
(133) Kayser. — *Handbuch der Spectroscopie*, **3**, 447.
(134) Kinsey, Krueger. — *Phys. Rev.*, 1942, 62-82.
(135) W. W. Kondoguri. — *Redkie Metally*, 1954, **3**, n° 3, 43-45.
(136) Kortum. — *Zeitschrift für Naturwissenschaft*, 1947, 652.
(137) K. J. Krishnan et D. C. Chakrabarty. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 224-225.
(138) Kröger, Bakker. — *Physica*, 1941, **8**, 628-645.
(139) G. J. Kynch. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 1402-1418.
(140) Herbert Lange. — *Ann. Phys.*, 1938 [5], **31**, 609-618 ; *Ann. Phys.*, 1938 [5], **32**, 361-377.
(141) Abraham Langlet. — *Arkiv for Kemi, Geol.*, 1907, **2**, n° 33, 1-19.
(142) Otto Laporte. — *Physical Rev.*, 1930 [2], **35**, 130.

(143) J. Larionov, O. V. Novikova, Minash et A. Seidel. — *C. R. Acad. Sci. URSS*, 1938, **21** (NS 6), 325-327.
(144) J. Larionov et Seidel. — *C. R. Acad. Sci. URSS* (NS), 1937, **16**, 443-445.
(145) P. Lehmann. — *Ann. Physik*, 1939 [5], **34**, 389-392.
(146) J. C. Mc Lennan, Elizabeth Cohen et M. J. Liggett . — *Proc. Trans. Roy. Soc. Canada*, 1926 [3], **20**, III, 365-376.
(147) Lettson. — *J. Chem. Soc.*, 1882, 210.
(148) G. D. Liveling. — *Camb. Phil. Soc. Trans.*, 1899, 255.
(149) G. D. Liveling. — *Collect. Papers on spectroscopy Camb. Univ. Press*, 1915, 438.
(150) Liverny. — *Cambridge Phil. Soc. Proc.*, 1899, **18**, 298.
(151) P. Lueg. — *Ztsch. f. Phys.*, 1926, **39**, 391-401.
(152) J. P. Mathieu. — *Annales de Physique*. 1950, **5**, 379.
(153) E. J. Meehan. — *J. Chem. Physics*, 1935, **3**, 621-627.
(154) E. J. Meehan et C. C. Nutting. — *J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 1002-1011.
(155) A. Merz. — *Ann. der Physik*, 1937 [5], **28**, 569-602.
(156) Meyer. — *Göttingen Diss.*, 1945.
(157) Meyer. — *Ann. Phys. Dtsch.*, 1948, **2**, 157 : **8**, 330-344.
(158) Moeller. — *Analytical Chemistry*, mars 1950, 433.
(159) Th. Moeller et J. C. Brantley. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5447.
(160) Moeller et Brantley. — *Anal. Chem. USA*, 1950, **22**, nº 3, 433.
(161) P. C. Mukherji. — *Indian J. Physics Proc. Indian ASS Cultivated Sci.*, 1936, **10**, 163-170.
(162) P. C. Mukherji. — *Indian J. Physics*, 1936, **10**, 319-324.
(163) P. C. Mukherji. — *Sci. and Cult.*, 1936, **1**, 656.
(164) P. C. Mukherji. — *Sci. and. Cult.*, 1937, **5**, 229.
(165) P. C. Mukherji. — *Indian J. Physics*, 1937, **6**, 399.
(166) P. C. Mukherji. — *Indian J. Physics*, 1937, **11**, 2, 123.
(167) P. C. Mukherji. — *Indian J. Physics Proc. Indian ASS Cult. Sci.*, 1937, **11**, 295-304.
(168) P. C. Mukherji. — *Indian J. Physics Proc. Indian ASS Cult. Sci.*, 1938, **11**, 399-407-419.
(169) Muttmann et Stützel. — *Ber.*, 1899, **32**, 2653.
(170) Muttmann, Weiss et Heramhoff. — *Ann. Der. Chim.*, 1907, **355**, 165-174 (*Liebigs Ann.*).
(171) N. C. Nag. — *Sci. and Cult.*, 1938, **3**, 678-679.
(172) F. H. Norton et T. M. Shaw. — *J. Phys. Chem.*, **35**, 3480-3485.
(173) Nutting et Spedding. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 33-45.
(174) Oetjen. — *Diss. Göttingen*, 1947.
(175) Hans Karl Paetzold. — *Ann. der Phys.*, 1940, **37**, 470-476.
(176) Fred W. Paul. — *Phys. Rev.*, 1935 [2], **47**, 799.
(177) Fred W. Paul. — *Phys. Rev.*, 1936 [2], **49**, 156-162.
(178) Denis W. Pearce et J. Allen Harris. — *Trans. Roy. Soc. Canada*, 1930 [3], **24**, sect. III, 145-151.
(179) Penney et Kynch. — *Nature*, 1937, **140**, 109-110.
(180) Piccardi. — *Spectrochimica acta*, 1939, **1**, 249-269.

(181) Wilhelm Prandtl et Karl Scheiner. — *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1934, **220**, 107-112.
(182) W. Prandtl. — *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1937, **232**, 267-270.
(183) K. Prosad, D. K. Bhattacharya et L. M. Chatterjee. — *Z. Physic*, 1935, **98**, 324-335.
(184) K. Przibram. — *Nature*, 1938, **141**, 970.
(185) Karl Przibram. — *Ans. Akad. Wiss. Wien, Math. nat. Kl.*, 1938, 80-81.
(186) K. Przibram. — *S. B. Akad. Wiss. Wien*, Abt. II *a*, 1938, **147**, 261-270.
(187) J. E. Purvis. — *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1923, **21**, 781-785.
(188) Purvis. — *Cambridge Phil. Soc. Proc.*, **4**, 781-787.
(189) L. L. Quill, Pierce W. Selwood et B. J. Hopkins. — *J. Amer. chem. Soc.*, 1928, **50**, 2929-2931.
(190) Milka Radoitchitch. — *C. R.*, 1938, **206**, 335-337.
(191) Milka Radoitchitch. — *Thèse Paris*, 1939 ; *Ann. Chim.* (II), 1940, **13**, 5-84.
(192) Dan Radulescu et Armel Ciora. — *Bull. Soc. Chim. Ramacia*, 1921-34.
(193) J. T. Randall. — *Nature*, 1938, **142**, 113-114.
(194) Rawlins. — *Trans. Faraday Soc.*, 1929, **25**, 762-765.
(195) Roberts et Wallace. — *Nature* (London), 1932, **130**, 890-891.
(196) Roberts, Wallace et Pierce. — *Nature* (London), 1933, **132**, 782.
(197) Rolla. — *Atti R. Acad. Lincei* (*Roma*) *Rend.*, 1930 [6], **12**, 270.
(198) Rosa. — *Ann. Phys.*, 1943, **43**, 161-182.
(199) Rosenhauer et Weidert. — *Glastechn. Ber.*, 1938, **16**, 51-57.
(200) G. Rosenthal. — *Physik Z.*, 1939, **40**, 508-511.
(201) G. Rosenthal. — *Glastechn. Ber.*, 1940, **18**, 155-158.
(202) Saha. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 99-135 ; *Phil. Mag.*, **6**, 40-159, 492, 809.
(203) Schaeffer. — *Phys. Zeitschr.*, 1906, **7**, 822.
(204) Schaum et Wustenfeld. — *Zeitschr. für Wissenschaftliche Photographie*, 1911, **10**, 226.
(205) Seidel et Larionov. — *C. R. Acad. Sci. URSS* (NS), 1938, **19**, 683-686.
(206) Seidel et Larionov. — *Léningrad*, 1939.
(207) Seidel et Larionov. — *Bull. Acad. Sci. URSS* (série physique), 1940, **4**, 25-28.
(208) Selwood. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1931-1938.
(209) P. W. Selwood. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3112-3120.
(210) Selwood. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 4308-4316.
(211) Servigne. — *Cours de perfectionnement technique*, 1943.
(212) Severin. — *Ann. der Physik*, 1947, **1**, 41-58.
(213) Singh. — *Optik Dtsch.*, 1947, **2**, 135-148.
(214) Smith et Lecoq de Boisbaudran. — *C. R.*, 1879, 88, 1167.
(215) F. Spedding. — *Phys. Rev.*, 1931 [6], **37**, 777-779.
(216) F. H. Spedding. — *Phys. Rev.*, 1933 [2], **43**, 143-144.
(217) F. H. Spedding. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 160.
(218) F. H. Spedding. — *Phys. Rev.*, 1940 [2], **58**, 255-257.
(219) F. H. Spedding et R. S. Bear. — *Phys. Rev.*, 1932 [2], **39**, 948-952.

(220) F. H. Spedding et Richard Bear. — *Phys. Rev.*, 1922 [2], **42**, 58-75 ; *Phys. Rev.*, 1932 [2], **42**, 76-85.
(221) F. H. Spedding et R. S. Bear. — *Phys. Rev.*, 1933 [2], **44**, 287.
(222) Spedding et Bear. — *Phys. Rev.*, 1934 [2], **46**, 308-315.
(223) Spedding et Bear. — *Phys. Rev.*, 1934 [2], **46**, 975-983.
(224) Spedding, Hamlin et Nutting. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 191.
(225) Spedding et Hamlin. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 429-442.
(226) Spedding, Howe et Keller. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 416-429.
(227) Spedding, Moss et Waller. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 908-918.
(228) Spedding et Nutting. — *Phys. Rev.*, 1931 [2], **38**, 3294-3295.
(229) Staffelbach. — *Thèse Fribourg*, 1932.
(230) Stair et Faick. — *J. Res. Nation. Bur. Stand USA*, 1947, **38**, 95-102.
(231) Stewart. — *US Atom. Energ. Commis.*, 1948, AECD-2389, 31 p.
(232) Tomaschek. — *Nature* (London), 1932, **130**, 740.
(233) Tomaschek. — *Phys. Z.*, 1932, **33**, 878-884.
(234) Tomaschek et Deutschbein. — *Z. Phys.*, 1933, **82**, 309-327.
(235) Tomaschek et Mehnert. — *Ann. der Phys.*, 1937, **29**, 306.
(236) Urbain. — *Ann. de Chim. et de Phys.* 1900 [7], **19**, 219.
(237) Urbain et Scal. — *C. R.*, 1907, **145**, 759.
(238) Uzumasa. — *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 1932, **7**, 85-91.
(239) Y. Uzumasa. — *J. Fac. Sci. Hokkaïdo imp. Univ.*, 1933 [3], **1**, 383-393.
(240) Y. Uzumasa. — *J. Fac. Sci. Hokkaïdo imp. Univ.*, 1934 [3], **2**, 1-11.
(241) Y. Uzumasa. — *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 1931, **6**, 147-152.
(242) J. H. Van Vleck. — *J. Phys. Chem.*, 1937, **41**, 67-79.
(243) Volkringer et Valladas Dubois. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, nos 7 et 8.
(244) Waegner. — *Ber.*, 1903, **36**, 3055.
(245) Waegner. — *Zeit. für Anorg. und allg. Chemie*, 1904, **42**, 118-126.
(246) Waegner. — *Arch. Sc. Phys. et nat. Genève* [4], **40**, 93-105-199-213.
(247) Richard C. Waller. — *Iowa State Coll. J. Sci.*, 1942, **17**, 149-151.
(248) P. Weidert. — *Oesterr. Chem. Ztg.*, 1936, **39**, 187.
(249) Weissman et Freed. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 227-228.
(250) Weyl. — *Z. Elektrochem. angew. phys. Chem.*, 1935, **41**, 672-676.
(251) Wherry. — *Amer. Mineralogist.*, **14**, 299-308.
(252) Winston. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1950, **25**, 8.
(253) Wolf. — *Spec. Keramic, Glas, Email*, 1932, **65**, 491-492.
(254) Wood. — *Phys. Rev.*, 1931 [2], **37**, 1687.
(255) Wood. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1648.
(256) Woudenberg. — *Phys.*, 1942, **9**, 217-224.
(257) Woudenberg. — *Phys.*, 1942, **9**, 936.
(258) Wu et Kiang. — *Chim. J. Phys.*, 1936, **2**, 10-14.
(259) Wüstenfeld. — *Diss. Marburg*, 1908, 56.
(260) Wyllie et Harris. — *Trans. Roy. Soc. Canada*, 1931 [3], **25**, sect. III, 107-113.
(261) Yntema. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 907-915.
(262) Yntema. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1598-1600.
(263) Balke et Smith. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1903, **25**, 1229-1234.
(264) Barbieri. — *Atti Acad. Lincei*, 1908 [1], **17**, 540-545.

(265) Beck. — *Mikrochemie*, 1948, **33**, 344.
(266) Beck et Gasser. — *Anal. Chim. Acta*, 1949, **3**, 41.
(267) Brintzinger, Thiele et Muller. — *Zeit. für anorg. Chem.*, 1943, 251-285.
(268) Dorfurt et Schliephake. — *Zeit. für anorg. Chem.*, 1928, **170**, 129.
(269) M. Foex. — *C. R.*, 1947, **224**, 1717-1719.
(270) Goldschmidt, Ulrich et Barth. — *Geoch. Verteil Gesetze IV Norske Vid. Akad. Skr. Math. Nat. K. 1 NJ Oslo*, 1925.
(271) Grossmann. — *Z. anorg. Chem.*, 1905, **44**, 229.
(272) A. Job. — *C. R.*, 1898, **125**, 246.
(273) Johsson. — *Ber.*, 1889, **22**, 976-980.
(274) Sacconi et Ercoli. — *Gazzetta chimica italiana*, 1949, **79**, 731 à 738.
(275) Wyrouboff. — *Bull. Soc. Franç. Minéral.*, 1905, **28**, 201.

β-AZANTHRACÈNES
RECHERCHES EN RELATION AVEC LA PHOTOCHIMIE

Par Jean ROBERT

(Ce travail a été publié avec plusieurs années de retard, par suite de circonstances particulières, de sorte que certaines données nouvelles de la littérature auraient pu donner lieu à quelques modifications de technique).

INTRODUCTION

Ce travail s'intègre dans les recherches déjà effectuées sur le phénomène de l'union labile de l'oxygène au carbone découvert chez les anthracènes mésoarylés par Ch. Dufraisse et A. Etienne (1).

En vue de généraliser le phénomène, des essais ont été faits sur les dérivés hétérocycles azotés voisins de l'anthracène. Ainsi Ch. Dufraisse et Houpillart (2) ont essayé la photooxydation de l'acridine qui ne diffère de la structure anthracénique que par le remplacement du benzo central par un hétérocycle également doué du caractère aromatique, en l'occurrence la pyridine, et ont montré qu'elle ne donnait pas de photooxyde ; les auteurs expliquèrent cette anomalie par le manque d'affinité de l'oxygène pour l'azote.

S'il en était ainsi, par remplacement non plus du benzo central de l'anthracène mais d'un benzo latéral par un pyrido, on devrait retrouver la propriété de la photooxydation et de l'union labile de l'oxygène au carbone.

Les recherches effectuées par A. Etienne (3) sur les α-azanthracènes montrèrent effectivement que ces produits présentaient un certain nombre des propriétés photochimiques caractéristiques de l'anthra-

Ann. de Chim., 12e série, t. 7 (Novembre-Décembre 1952).

cène, à savoir la photooxydation et la photodimérisation pour l'α-azanthracène simple et la restitution d'oxygène avec haut rendement pour le photooxydiphényl α-azanthracène.

Pour compléter ces travaux sur les dérivés hétérocycles azotés de l'anthracène, une étude des β-azanthracènes s'imposait donc logiquement ; c'est elle qui a fait l'objet de mes recherches.

Alors que le benzologue β de la pyridine c'est-à-dire l'isoquinoléine est doté d'une bibliographie volumineuse, il n'y a que peu de publications consacrées au benzologue de l'isoquinoléine ou β-azanthracène ; cette pauvreté de la documentation peut s'expliquer par les difficultés de préparations dans une série dont on ne rencontre aucun dérivé dans la nature. Il n'y a guère à mentionner que la publication de von Braun (4) relative à la préparation du β-azanthracène et celle de A. Etienne (3, p. 25) sur une technique améliorée.

Je me suis attaché à l'étude spéciale du β-azanthracène et de son dérivé diphénylé en méso. Ce dernier produit n'était pas encore connu. Pour le préparer, la phénylation de la β-azanthraquinone par les magnésiens a été abandonnée en raison de leur aptitude à réagir sur la liaison du noyau pyridinique, mise en évidence par A. Etienne pour les α-azanthracènes.

Comme le mésodiphényl β-azanthracène est un benzologue de l'isoquinoléine diphénylée, je me suis efforcé d'adapter à la série supérieure les méthodes de synthèse de l'enchaînement de l'isoquinoléine, c'est-à-dire la cyclisation du benzalaminoacétal et celle du dérivé formylé de la β-phényléthylamine.

En essayant d'appliquer le premier procédé, j'ai bien réussi à préparer le (diphényl-1.4 naphtylidène-2) iminoacétal, mais tous les essais de cyclisation de ce produit par divers déshydratants n'ont abouti à aucun résultat.

Je suis par contre arrivé au but par le deuxième procédé en utilisant le diphényl-1.4 (amino-2′ éthyl)-2 naphtalène dont le dérivé formylé a pu être cyclisé, non sans difficultés d'ailleurs, en diphényl β-azanthracène. Les agents de déshydratation habituellement utilisés s'étant révélés inefficaces, j'ai essayé des agents de cyclisation qui n'avaient encore jamais été utilisés à ma connaissance ; par chance, l'un d'eux, l'oxybromure de phosphore $POBr_3$ s'est montré favorable et m'a donné, après une mise au point assez laborieuse, un rendement assez élevé (30 o/o) pour pouvoir isoler le produit cherché.

Le diphényl-1.4 (amino-2′ éthyl)-2 naphtalène utilisé dans la synthèse a été préparé par deux voies différentes à partir de la même matière première : l'aldéhyde diphényl-1.4 naphtoïque-2. La première voie est beaucoup plus longue que la seconde puisqu'elle comprend sept phases au lieu de quatre, mais elle a l'intérêt de fournir des recoupements indiscutables pour les formules admises.

Etant en possession de ces deux dérivés : β-azanthracène et mésodiphényl β-azanthracène, j'ai mis en évidence leur analogie de structure avec leurs isomères α par la comparaison des spectres d'absorption, mais j'ai surtout étudié leur comportement photochimique.

Le β-azanthracène se photooxyde dans le sulfure de carbone, comme son isomère α, en donnant de la β-azanthraquinone sans que l'on ait pu isoler le photooxyde intermédiaire. Dans d'autres solvants, on obtient un photodimère qui régénère le monomère par chauffage. Quant au mésodiphényl β-azanthracène, il semble moins stable à l'irradiation prolongée que son isomère α, car la formation du photooxyde est accompagnée de la production de résines ; d'autre part, la quantité d'oxygène libérée du photooxyde par thermolyse à 165°, bien qu'encore assez élevée est notablement plus faible.

Les β-azanthracènes, comme leurs isomères α, présentent donc les propriétés photochimiques caractéristiques des anthracènes et l'on peut dire que, dans les séries azanthracéniques α et β comme en série anthracénique, seuls deux phényles en méso confèrent la propriété de l'union labile de l'oxygène au carbone, tout en stabilisant les photooxydes.

La présentation du travail a été divisée en deux chapitres :

Chapitre I. — Le β-azanthracène : sels, photochimie.

Chapitre II. — Le mésodiphényl β-azanthracène : préparation, photochimie.

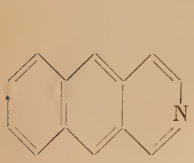
CHAPITRE I

β-AZANTHRACÈNE

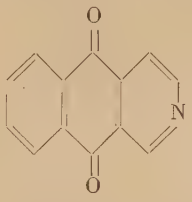
Le corps fondamental, le β-azanthracène ou aza-2 anthracène (I), appelé plus rarement anthrapyridine-β est le benzologue linéaire en 6-7 de l'isoquinoléine; il a été très peu étudié.

Les préparations sont du même type que pour la synthèse des anthracènes purement carbocycliques ; rappelons-les brièvement.

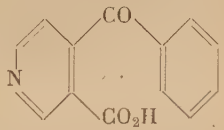
L'anthracène pouvant être obtenu par réduction de l'anthraquinone, que l'on peut préparer entre autres méthodes à partir de l'acide *o*-benzoylbenzoïque, Philips (5) eut le premier l'idée, en 1894, de préparer l'azanthraquinone-β (II) par cyclisation de l'acide γ-benzoylnicotique (III) obtenu par condensation de l'anhydride cinchoméronique (IV) avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium.



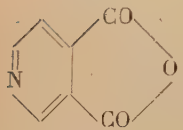
(I)



(II)

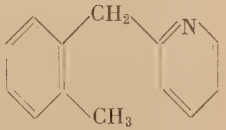


(III)

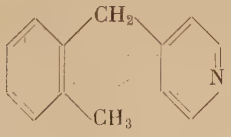


(IV)

(V)



(VI)



(VII)

Malheureusement, cette méthode est peu pratique car l'acide cinchoméronique est, d'une part, peu accessible et, d'autre part, la cyclisation de l'acide γ-benzoylnicotique en β-azanthraquinone par l'acide sulfurique ne se fait qu'avec un rendement très faible (12 0/0). D'autre part, l'auteur ne semble avoir isolé que très peu de β-azanthracène (I) en réduisant la β-azanthraquinone (II) par le zinc et

l'ammoniaque ou par pyrolyse sur zinc. Ce procédé est donc peu commode.

Appliquant un procédé bien connu de synthèse de l'anthracène par cyclisation déshydrogénante de l'*o*-benzyltoluène (analogue à la réaction d'Elbs), von Braun et Nelles, plus récemment en 1937 (4), réussirent à préparer d'une manière analogue le mélange des α- et β-azanthracènes (V et I) par pyrolyse du mélange des α- et γ-xylylpyridines (VI et VII).

A. Etienne (3) reprit la méthode de von Braun et Nelles et constata que c'est le β-azanthracène qui se fait en quantité prépondérante dans cette réaction. C'est par cette méthode que j'ai préparé le β-azanthracène.

Dans ce travail il sera donné un aperçu de quelques propriétés du β-azanthracène et de ses sels parmi lesquelles les propriétés photochimiques auront la préférence.

PREMIÈRE PARTIE

Propriétés physiques. Sels dérivés.

β-AZANTHRACÈNE OU AZA-2 ANTHRACÈNE ($C_{13}H_9N$) (I). — Le β-azanthracène cristallise en tablettes jaune pâle dans l'éther ou dans l'alcool méthylique dans lequel il est plus soluble à chaud. Il est facilement sublimable, F inst. = 174°-175° [von Braun et Nelles (4) indiquent 169°-171°]. Les solutions présentent une faible fluorescence bleue.

Le produit est beaucoup moins soluble dans les solvants organiques que son isomère α, ce qui permet de l'en séparer facilement. Il est très peu soluble dans l'eau. Il peut être purifié par cristallisation de son chlorhydrate dans un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther.

Il est doué de propriétés basiques assez marquées et donne des sels stables, peu hydrolysables ; on peut titrer facilement, en particulier, l'acidité de son chlorhydrate en présence de phtaléine.

Spectre d'absorption ultra-violet. — Pour vérifier l'identité du β-azanthracène nous en avons pris le spectre d'absorption ultra-violet que nous avons comparé à ceux de l'anthracène et de l'α-azanthracène. Les déterminations ont été faites en solution dans l'alcool, à la concentration de 0,25 g./litre, sous forme de figures de Hartley corrigées au spectrographe Jobin et Yvon, d'après la technique de Dufraisse et Houpillart (6).

Fig. 1.

—

a)

Anthracène
0,25 g/l
dans l'alcool.

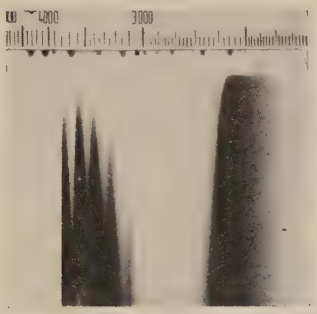


Fig. 2.

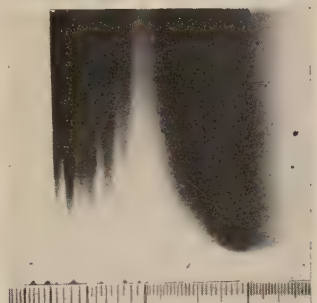
—

a)

Aza-2-Anthracène
0,25 g/l
dans l'alcool.

b)

Aza-2-Anthracène
0,25 g/l
dans l'alcool.



b)

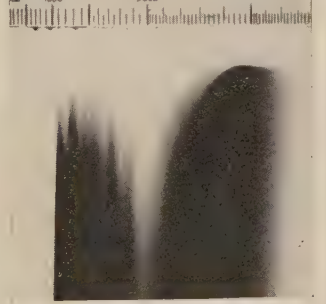
Aza-2-Anthracène
0,25 g/l
dans l'alcool.
HCl : 1,01 g/l.

Fig. 3.

—

a)

Aza-2-Anthracène
0,25 g/l
dans l'alcool.



b)

Para-aza-2
Anthracène
0,25 g/l
dans l'alcool.

c)

Aza-1-Anthracène
0,25 g/l
dans l'alcool.

Dans le tableau I figurent les longueurs d'onde (λ) des maxima d'absorption, avec les nombres d'onde correspondants (I/λ).

TABLEAU I

a) Anthracène. Conc. : 0,25 g./l dans l'alcool.			*b*) Aza-1 anthracène. Conc. : 0,25 g./l dans l'alcool.			*c*) Aza-2 anthracène. Conc. : 0,25 g./l dans l'alcool.		*d*) Chlorhydrate d'aza-2 anthracène. Concentration : en azant. : 0,25 g./l. ; en HCl : 20 fois la quantité théorique	
λ	I/λ	λ Littér. (7)	λ	I/λ	λ Littér. (3, p. 98)	λ	I/λ	λ	I/λ
Å	cm^{-1}	Å	Å	cm^{-1}	Å	Å	cm^{-1}	Å	cm^{-1}
			3 900	25 640	3 900	3 900	25 640	4 160	24 040
3 760	26 590	3 750	3 830	26 110	3 830	3 830	26 110		
3 700	27 020	3 690	3 700	27 020	3 710	3 720	26 880		
3 570	28 010	3 555	3 560	28 090	3 580	3 540	28 250	3 600	27 780
3 520	28 400	3 505	3 490	28 650	3 480			3 500	28 570
3 400	29 410	3 380	3 400	29 410	3 410	3 430	29 150		
3 340	29 940	3 335	3 310	30 210	3 320			3 340	29 940
3 230	30 950	3 225	3 240	30 860	3 240	3 270	30 580		
3 090	32 360	3 080			3 180	3 110	32 150	3 180	31 445
2 950	33 890	2 945							
		2 825	2 750	36 360	2 770	2 800	35 710		
		2 715							
		2 615						2 620	38 170
2 520	39 680	2 520	2 530	39 520	2 570	2 500	40 000		

Les spectres des trois corps : anthracène, α- et β-azanthracènes sont similaires. Cependant ceux des deux dérivés azotés sont légèrement déportés vers le visible. Bien que pour les deux dérivés α et β, la première bande soit à la même position (3 900 Å), le second paraît plus absorbant que le premier ce qui se traduit par une coloration jaune prononcée du corps.

NOTE AU SUJET DES SPECTRES D'ABSORPTION. — Rappelons que la méthode des figures de Hartley corrigées ne donne qu'une idée qualitative du faciès du spectre d'absorption. Cependant dans beaucoup de cas l'indication est suffisante pour avoir des renseignements sur la structure des corps étudiés. Les longueurs d'onde (λ) des sommets des bandes d'absorption (qui sont données avec une précision de ± 10 Å) correspondent aux maxima des bandes des courbes d'absorption de ε (ou de log ε) en fonction de λ, présentées habituellement.

Chlorhydrate. — On le prépare à la manière habituelle par exemple en ajoutant de l'éther saturé d'HCl à une solution benzénique d'azanthracène.

Recristallisé dans un mélange à parties égales d'alcool et d'éther le produit fond instantanément à 215°, alors que recristallisé dans un mélange à parties égales d'alcool et de benzène anhydre, il fond à 81°-82° puis se resolidifie après fusion pour fondre instantanément vers 215°. Cette double fusion paraît due à une solvatation par le benzène (1/3 mol.). En effet, chauffé à 110° sous vide, le produit, F. 81°-82°, perd 10,5 o/o de son poids (au lieu de 10,7 o/o pour 1/3 molécule de benzène) et fond alors à 215°-216°, point de fusion du produit non solvaté identique à celui de l'échantillon cristallisé dans alcool + éther.

D'autre part, le produit non solvaté fixe 2 molécules d'eau par exposition à l'air pendant 24 heures en donnant un dihydrate $C_{13}H_9N$, HCl + $2H_2O$, F inst. = 90°-91° ; séché dans le vide à 110°, l'hydrate perd 14,55 o/o d'eau (au lieu de 14,3 o/o pour un dihydrate).

Les points de fusion sont donc :

F inst. ($C_{13}H_9N$, HCl, 1/3 C_6H_6) = 81°-82°; F inst. ($C_{13}H_9N$, HCl) = 215°-216° ; F inst. ($C_{13}H_9N$, HCl, $2H_2O$) = 90°-91°.

Von Braun et Nelles (4) indiquent 235° comme point de fusion. On ne peut expliquer cette divergence de résultats par les différences des techniques de prise des points de fusion (chauffage lent ou instantanément). En effet j'ai constaté que mes résultats ne s'accordaient pas encore avec ceux des auteurs allemands lorsqu'on prenait les points de fusion par chauffage lent dans un tube capillaire. Par cette technique on observe un jaunissement à 180° puis un brunissement et un ramollissement à 200° et une fusion réelle à 206°.

Le chlorhydrate n'est pas hydrolysé par l'eau ; il est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène.

ClH par acidimétrie sur produit anhydre en présence de phtaléine : 16,76 o/o pour 16,9 o/o calculé.

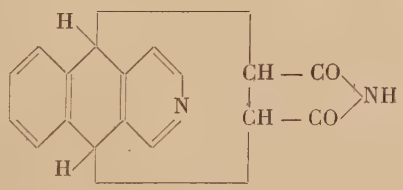
Spectre d'absorption ultra-violet du chlorhydrate : le spectre d'absorption du chlorhydrate a été comparé à celui de la base libre (fig. 2 et tableau 1*d*). On a utilisé à cet effet la solution à 0,25 g./litre dans l'alcool de la base, à laquelle on a ajouté 20 fois la quantité théorique d'acide chlorhydrique (1,01 g. d'HCl/litre de solution). La salification provoque un changement du spectre d'absorption avec apparition de coloration jaune.

Picrate. — A une solution de 0,1 g. de β-azanthracène dans le minimum de benzène anhydre, on ajoute la quantité théorique d'acide

picrique soit 0,128 g. dissous dans l'alcool absolu ; après agitation, le picrate précipite lentement en aiguilles jaunes que l'on fait cristalliser dans le dioxane ; quantité obtenue : 0,14 g., rendement : 60 o/o, F inst. = 246°-247° (F. de v. Braun et Nelles (4) : 248°-250°). Produit peu soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acétate d'éthyle, soluble à chaud dans le toluène, le xylène et le dioxane.

Iodométhylate. — Dans une solution benzénique anhydre de β-azanthracène, on ajoute à froid un léger excès d'iodure de méthyle ; l'iodométhylate précipite lentement en aiguilles jaune orange ; on le purifie par cristallisation dans l'alcool, F inst. = 251°-251°5 (v. Braun et Nelles (4) indiquent 255°). Produit insoluble à froid dans l'eau et l'alcool mais soluble à chaud ; insoluble dans l'éther et le benzène et ne prenant pas d'humidité à l'air.

Addition diénique avec l'imide maléique : dihydro-9.10 (endo-α.β imidosuccinyl)-9.10 aza-2 anthracène : $C_{17}H_{12}O_2N_2$ (VIII). — L'anthracène et l'α-azanthracène sont capables de donner des adducts diéniques sur les mésocarbones ; j'ai constaté qu'il en est de même pour le β-azanthracène. Comme philodiène dans cette réaction, j'ai choisi un corps de réactivité voisine de celle de l'anhydride maléique mais n'étant pas susceptible de réagir sur l'azote hétérocyclique : l'imide maléique qui convenait très bien avec l'isomère α (3, p. 33) donne aussi de bons résultats ici.



(VIII)

Mode opératoire. — On chauffe au reflux 0,2 g. de β-azanthracène, 0,13 g. d'imide maléique et 6 cm³ de benzène anhydre ; au bout de 14 heures, la solution abandonne 0,2 g. de microcristaux prismatiques (VIII). Rendement : 60 o/o. Après recristallisation dans l'alcool éthylique et séchage à 150° sous vide, on obtient un produit incolore F inst. = 306°-307°.

Anal. : Tr. o/o : C, 73,9 ; H, 4,3 ; N, 10,6. — Calc. : C, 73,9 ; H, 4,37 ; N, 10,14.

DEUXIÈME PARTIE

Photochimie.

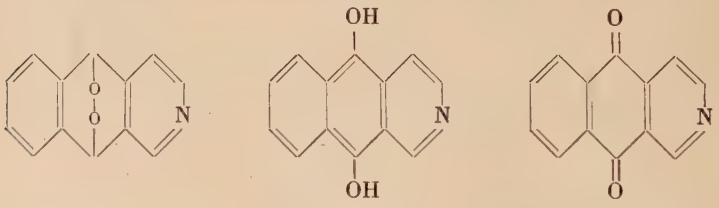
I. — Photooxydation

On sait que l'anthracène donne facilement un photooxyde par irradiation à la lumière solaire d'une liqueur sulfocarbonique diluée (9).

L'α-azanthracène n'a pas donné de photooxyde suffisamment stable pour avoir pu être isolé (10 et 3, p. 41) et se transforme en α-azanthraquinone.

J'ai trouvé que le β-azanthracène se comporte comme son isomère α.

Ainsi de nombreux essais effectués pour isoler le photooxyde ou même déceler sa présence sont restés infructueux. Par irradiation, le β-azanthracène en solution sulfocarbonique se résinifie en même temps qu'il se transforme lentement en β-azanthraquinone avec un rendement d'ailleurs faible : 10 o/o. Cependant il est possible, comme cela a été admis pour la photooxydation de l'anthracène (9, 11), que la formation de la quinone puisse se faire par l'intermédiaire du photooxyde (IX) s'isomérisant en β-azanthrahydroquinone (X) dont l'autooxydation en β-azanthraquinone (XI) serait facilitée par l'alcalinité du milieu.



(IX) (X) (XI)

Le β-azanthracène se comporte donc d'une manière tout à fait analogue à celle de son isomère α au point de vue photooxydation ; on note seulement une résinification plus poussée dans sa transformation en β-azanthraquinone.

Partie expérimentale.

Les essais de photooxydation ont été faits en plein soleil avec des solutions sulfocarboniques aux concentrations suivantes : 0,1 g./litre, 0,5 g./litre, 1 g./litre.

Avec la solution à 0,1 g./litre, au bout de 1 heure d'irradiation, environ 10 o/o de l'azanthracène mis en œuvre sont oxydés en azanthraquinone et l'on récupère 30 à 40 o/o seulement de produit initial. Avec la solution à 0,5 g./litre il faut irradier pendant 4 heures pour avoir la même transformation ; en même temps il se forme une quantité importante de résines qui augmente d'ailleurs avec la durée d'exposition.

Après l'irradiation, les solutions sulfocarboniques sont traitées de la manière suivante : on évapore le sulfure de carbone, reprend par l'éther, sépare les résines insolubles, puis on isole l'anthraquinone par la cuve rouge soluble dans l'eau. A cet effet on traite le résidu de la solution éthérée par une solution de 0,5 g. d'hydrosulfite de sodium dans 1,1 cm³ de lessive de soude et 21 cm³ d'eau. L'insoluble est constitué par le β-azanthracène, F inst. = 174°-175° : cristaux losangiques (éther) ou prismatiques (acétate d'éthyle).

Le produit ainsi récupéré ne montre pas de dépression de point de fusion en mélange avec le β-azanthracène authentique ; le spectre est également le même que celui du produit initial.

Pour isoler l'azanthraquinone, la solution aqueuse rouge violacé de la cuve est agitée à l'air jusqu'à décoloration. La quinone précipitée est purifiée par sublimation et cristallisation dans l'acétate d'éthyle. L'identification a été faite par la forme des cristaux et le point de fusion après mélange avec de l'azanthraquinone pure préparée par oxydation du β-azanthracène d'après von Braun (4).

Préparation de la β-azanthraquinone : $C_{13}H_7O_2N$ (XI). — On oxyde 0,3 g. de β-azanthracène dissous dans 2 cm³ d'acide acétique, par une solution de 0,3 g. d'acide chromique dans 8 cm³ d'acide acétique que l'on ajoute très lentement de manière à ce qu'il n'y ait pas une trop forte élévation de température. On chauffe ensuite au reflux pendant 40 minutes ; on chasse sous vide la majeure partie de l'acide acétique puis on verse le résidu dans l'eau.

Le précipité verdâtre est lavé avec une solution de carbonate de sodium, puis à l'eau, extrait à l'acétate d'éthyle bouillant et cristallisé dans le même solvant. Quantité obtenue : 0,1 g., rendement : 29 o/o, F inst. = 285°-286°.

Le produit obtenu par Philips (5) par cyclisation de l'acide γ-benzoylnicotique fond à 179°.

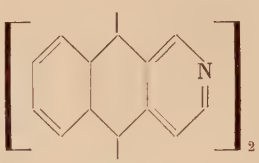
II. — Photodimérisation

Fritzsche en 1867 (12) et d'autres chercheurs ensuite, ont observé et étudié la dimérisation de l'anthracène en paraanthracène, par irradiation du produit en solution concentrée dans de nombreux solvants

organiques. A. Etienne (10, 3, p. 41) a montré la similitude parfaite qui existe, au point de vue photodimérisation, entre l'anthracène et l'α-azanthracène ; par exposition à la lumière solaire de ce dernier en solution dans l'alcool, le benzène, l'éther, l'acétone, on a formation avec un rendement de 70 à 80 o/o d'un photodimère cristallisé.

J'ai étudié le comportement dans les mêmes conditions de l'isomère β.

Comme son isomère α, le β-azanthracène donne, par irradiation sous vide pendant quelques semaines, en solution concentrée dans des solvants non photooxydants tels que l'alcool, le benzène, l'acétone et l'éther, un produit bien cristallisé, peu soluble, auquel j'ai donné la formule (XII) et le nom de paraazanthracène-β par analogie avec le paraazanthracène-α.



(XII)

Si l'irradiation est faite en présence d'air on obtient, en même temps que le dimère, un peu de quinone (XI). Le paraazanthracène est infusible et régénère le monomère par chauffage à 265°-270°.

Partie expérimentale.

Les essais ont été faits à l'abri de l'oxygène (tube scellé), en solution à 4 o/o dans l'alcool, le benzène, l'acétone et en solution à 1 o/o dans l'éther. Les solutions deviennent rapidement vert foncé ; après une exposition de l'ordre de huit semaines aux mois de juin et juillet, on arrête l'irradiation. Dans chacun des tubes se sont déposés des gros cristaux incolores en hexagones ou en losanges ; en solution éthérée, le produit s'est résinifié.

On lave le produit déposé à l'acétone ou mieux à l'éther pour enlever les résines. Rendement voisin de 70 o/o ; on peut recristalliser le dimère dans le dioxane dans lequel il est assez soluble à chaud.

Les vitesses de dimérisation varient avec les solvants ; pour les solvants essayés on peut les classer dans l'ordre croissant suivant : éther, acétone, benzène, alcool ; en particulier avec ces derniers, la dimérisation est déjà bien avancée après 24 heures d'exposition.

L'irradiation en présence d'air donne des résultats analogues mais on a formation de β-azanthraquinone surtout avec la solution benzénique. Il faut noter qu'irradié à l'état solide, le corps se modifie peu si ce n'est pour se résinifier à la longue.

Le dimère est très peu soluble dans les solvants usuels : éther, alcools éthylique et isopropylique, benzène, toluène, xylène, acétate d'éthyle ; il est assez soluble dans l'alcool butylique et le dioxane à l'ébullition.

Il est infusible mais par chauffage lent en tube, il se décompose instantanément à 265°-270° en régénérant le monomère qui sublime ; chauffé sur bloc Maquenne, il disparaît instantanément sans fondre à 340°.

La masse moléculaire n'a pas été déterminée ; on a admis, par analogie avec ce qui se passe pour l'α-azanthracène, que c'était un dimère.

Spectre d'absorption ultra-violet du photodimère. — Le spectre d'absorption du dimère a été comparé à celui du monomère en solution à 0,25 g./litre dans l'alcool. Au lieu d'absorber la lumière dans une région voisine du visible comme le fait le monomère, on observe un effet hypsochrome chez le dimère : le spectre se situe dans la région ultra-violette assez loin du visible où l'on rencontre les raies caractéristiques du benzène et de la pyridine (fig. 3, tableau II) ; cela indique bien que la dimérisation se produit par liaison méso du cycle azanthracénique.

Tableau II

Photodimère de β-azanthracène.
Concentration : 0,25 g./l dans l'alcool.

λ	1/λ
Å	cm^{-1}
2 880	34 720
2 710	36 900
2 480	40 320
2 220	45 040

CHAPITRE II

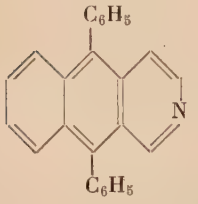
LE MÉSODIPHÉNYL β-AZANTHRACÈNE-PRÉPARATIONS. PHOTOCHIMIE

Pour préparer le mésodiphényl β-azanthracène (I) plusieurs procédés pouvaient être employés. Le premier aurait pu consister à phényler la β-azanthraquinone par les magnésiens ou les lithiens puis à

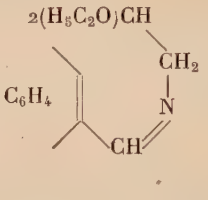
réduire le quinol formé d'une manière analogue à ce qui a été fait pour obtenir les dérivés mésoarylés de l'anthracène purement carbocyclique. Cette méthode n'a pas été employée ici car A. Etienne (3, p. 51) a montré, sur l'α-azanthraquinone, que les magnésiens ont la propriété de réagir même à froid sur la liaison — C = N — de l'enchaînement azanthracénique pour donner des dérivés substitués sur ce carbone voisin de l'atome d'azote.

J'ai préféré, pour éviter au cours de la synthèse, les inconvénients dus à l'azote hétérocyclique, employer un procédé de synthèse progressive ne créant le cycle pyridinique que lorsque les réactions destinées à mettre les divers substituants en place auraient été accomplies.

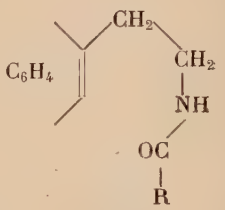
Le mésodiphényl β-azanthracène n'étant qu'un benzologue de l'isoquinoléine diphénylée, tout revenait en somme à effectuer la synthèse de l'enchaînement de l'isoquinoléine.



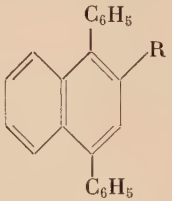
(I)



(II)



(III)



(IV) R = — CH = N — CH_2 — $CH(OC_2H_5)_2$

(V) R = — CH_2 — CH_2 — NH — CHO

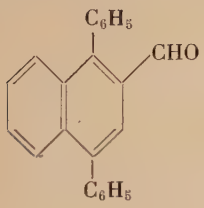
Parmi les méthodes de synthèse de l'isoquinoléine, il existe deux groupes de procédés importants. Le premier : méthodes de Fritsch (13) et Pomeranz (14) consiste à partir du benzaliminoacétal (II) qu'on cyclise avec création d'une double liaison par $POCl_3$ ou H_2SO_4. Ce procédé ne marche pas toujours dans tous les cas. Il est d'application moins générale que le deuxième qui a fait l'objet d'un grand nombre de publications parmi lesquelles nous citerons celles de Bischler et Napieralski (15), Pictet et Kay (16), Decker et Kropp (17).

Il consiste à préparer un dérivé acylé de la β-phényléthylamine (III) qui se cyclise avec départ d'eau en dihydroisoquinoléine sous l'in-

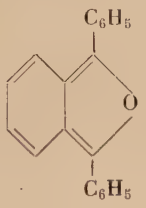
fluence de certains agents de déshydratation ; d'après certains auteurs (18), la déshydrogénation en isoquinoléine aurait lieu ensuite spontanément (par autooxydation à l'air) ou en présence de déshydrogénants en particulier sous l'influence du noir de palladium.

Pour appliquer le premier procédé à la synthèse du mésodiphényl β-azanthracène, j'ai préparé le (diphényl-1.4 naphtylidène-2) iminoacétal (IV) mais les essais de cyclisation par divers déshydratants ne m'ont jamais permis d'isoler le produit cherché (1). Je suis par contre arrivé au but par l'application de la seconde méthode en utilisant le diphényl-1.4 (amino-2′ éthyl)-2 naphtalène dont le dérivé formylé (V) a pu être cyclisé, non sans difficultés cependant, en mésodiphényl β-azanthracène par déshydratation et perte spontanée de deux atomes d'hydrogène au cours de la cyclisation.

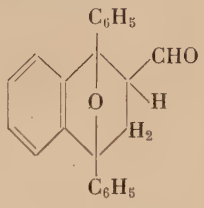
Les matières premières utilisées sont des dérivés du diphényl-1.4 naphtalène préparés à partir de l'aldéhyde diphényl-1.4 naphtoïque-2 (VI), obtenu d'après les données de Weiss, Abeles et Knopp (19) par condensation diénique du diphénylisobenzofuranne (VII) et de l'acroléine et déshydratation du produit d'addition (VIII). Le diphénylisobenzofuranne, obtenu pour la première fois par Guyot et Catel (20), par phénylation du monophénylphtalide a été préparé d'après la technique améliorée d'A. Etienne (3, p. 60).



(VI)



(VII)



(VIII)

PREMIÈRE PARTIE

Préparations.

I. — Essais de préparation à partir du (diphényl-1.4 naphtylidène-2) iminoacétal

L'aldéhyde diphényl-1.4 naphtoïque-2 (VI) se condense facilement avec l'aminoacétal en donnant le (diphényl-1.4 naphtylidène-2) iminoacétal (IV) avec un rendement presque quantitatif.

(1) Au moment où ces essais ont été effectués (1946), la modification de la méthode de Pomeranz, de Schlittler et Müller (*Helv.*, 1948, 31, 914) n'était pas connue ; ce procédé aurait peut-être pu nous donner des résultats intéressants.

Les essais de cyclisation ont été faits par la méthode de Fritsch (13) et de Pomeranz (14) : cyclisation par $POCl_3$ et H_2SO_4, et par celle de Perkin et Robinson (21) : utilisation de l'acide sulfurique à 70 o/o.

J'ai essayé sans succès l'oxychlorure de phosphore, l'acide sulfurique à diverses concentrations, l'acide chlorhydrique et enfin le chlorure de benzoyle en présence d'une trace d'acide sulfurique.

Partie expérimentale.

(Diphényl-1.4 naphtylidène-2) iminoacétal : $C_{29}H_{29}O_2N$ (IV). — On chauffe au reflux, au bain-marie, 3 g. d'aldéhyde, 1,4 g. d'aminoacétal et 8 cm³ d'alcool éthylique pendant 10 minutes. Par refroidissement, on obtient une abondante cristallisation en gros prismes incolores. Rendement presque quantitatif. On recristallise le produit dans l'alcool : F inst. = 98°-99°.

Anal. : Tr. o/o : C, 82,1 ; H, 6,7 ; N, 3,3. — Calc. : C, 82,23 ; H, 6,90 ; N, 3,30.

Essais de cyclisation. — La réaction est suivie par l'apparition de la fluorescence qui indique qu'il y a cyclisation en dérivé azanthracénique.

1° Avec $POCl_3$: Chauffage à 160° pendant 1 heure de 0,01 g. de base de Schiff avec 0,5 g de $POCl_3$.

2° Avec H_2SO_4 : On laisse au contact une nuit 6,7 mg. de base de Schiff dans 0,175 g. d'acide sulfurique à 70 o/o, puis on chauffe 1 heure au bain-marie bouillant et 1 heure au bain d'huile à 150°.

Un autre essai réalisé en utilisant seulement 7 p. d'acide à 70 o/o pour 1 p. de substance et en chauffant 2 heures à 150° n'a pas donné un meilleur résultat.

Avec l'acide sulfurique concentré : 73 mg. pour 4,6 mg. de produit à cycliser, on n'obtient que des goudrons noirs après une demi-heure de chauffage à 160°.

Le chauffage à 160° paraissant trop brutal, un autre essai a été fait en ne chauffant qu'à 100° pendant le même temps ; là aussi il n'y a formation que de goudrons.

3° Avec l'acide chlorhydrique : On chauffe à 100° pendant 3 heures 4,6 mg. de la base de Schiff et 39,5 mg. d'alcool saturé de gaz chlorhydrique ; après traitement, on revient à l'aldéhyde diphényl-1.4 naphtoïque-2 provenant d'une hydrolyse de l'acétal par l'acide chlorhydrique.

4° Avec le chlorure de benzoyle : On dissout 5 mg. de l'acétal dans 67 mg. de chlorure de benzoyle auquel on a ajouté une trace d'acide sulfurique ; le liquide devient jaune puis noir. Après 10 minutes de chauffage à reflux à 150°-200° et traitement à l'eau et la soude, on isole un produit non fluorescent à odeur de benzoate

d'éthyle, dont on n'a pas déterminé la nature. Le benzoate d'éthyle formé au cours de la réaction provient sans doute d'une attaque de la fonction acétal.

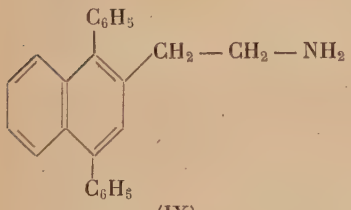
II. — Synthèse progressive

§ 1. — Synthèse du diphényl-1.4 (amino-2′ éthyl)-2 naphtalène (22) (23)

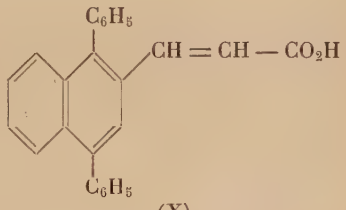
Nous décrirons dans ce paragraphe deux synthèses du diphényl-1.4 (amino-2′ éthyl)-2 naphtalène (IX) dont le dérivé formylé nous a fourni par cyclisation le mésodiphényl β-azanthracène attendu.

Les deux préparations de cette amine naphtalénique, qui n'avait pas encore été signalée dans la littérature, se font à partir de la même matière première : l'aldéhyde diphényl-1.4 naphtoïque-2 (VI) dont on a rappelé la préparation ci-dessus.

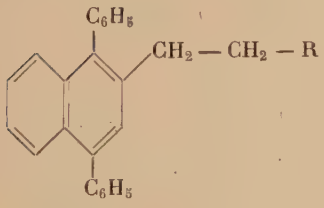
Cet aldéhyde fournit, par condensation de Dœbner avec l'acide malonique, en présence de pyridine et d'un peu de pipéridine, l'acide (diphényl-1′.4′ naphtyl-2′)-3 acrylique (X) (la condensation de Perkin n'a pas donné ici de résultats). La double liaison de cet acide acrylique a été hydrogénée à la température ordinaire en présence de nickel Raney.



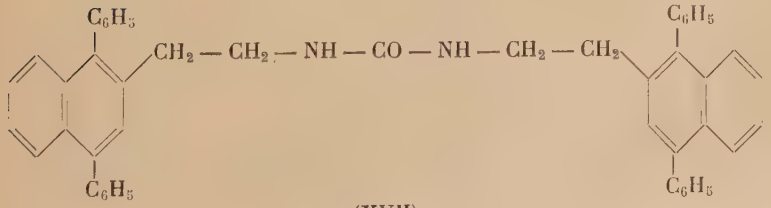
(IX)



(X)



R = — CO_2H (XI)
— $CONH_2$ (XII)
— $CO_2C_2H_5$ (XIII)
— $CONHNH_2$ (XIV)
— CO — N — N (XV)
N
— $NHCO_2C_2H_5$ (XVI)



(XVII)

On aboutit ainsi à l'acide (diphényl-1′.4′ naphtyl-2′)-3 propionique (XI). En milieu acétate d'éthyle l'acide lui-même ne s'hydrogène que très lentement, même en opérant avec de grandes quantités de nickel ; une réaction plus rapide a été obtenue avec le sel de potassium en solution dans l'alcool méthylique. J'ai essayé de préparer le diphényl-1.4 (amino-2′ éthyl)-2 naphtalène par dégradation d'Hofmann aux hypobromites de l'amide (XII) obtenue à partir du chlorure d'acide mais les résultats n'ont pas été encourageants ; ceci peut s'expliquer par la formation de produits difficiles à hydrolyser (urée en particulier) dans les conditions opératoires (milieu alcalin).

L'application à l'acide (XI) du procédé de Curtius de préparation des amines m'a permis d'obtenir l'amine (IX) attendue. A cet effet l'ester (XIII) puis l'hydrazide (XIV) ont été préparés et transformés en azide (XV) par réaction avec l'acide nitreux en solution hydroacétique. Cet azide, assez peu stable est très sensible à l'eau ; il semble déjà se transformer en l'urée (XVII) au cours de sa formation en milieu aqueux. En effet traité par l'alcool absolu, il ne donne qu'une très petite quantité de l'uréthanne (XVI) à côté d'une grosse quantité de l'urée (XVII) provenant de l'hydrolyse de l'azide à froid.

N'ayant pu obtenir par cette méthode l'uréthanne en quantité prépondérante, je me suis attaché à préparer l'urée symétrique : la N-N′ *bis* [(diphényl-1′,4′ naphtyl-2′)-2 éthyl]-urée (XVII) par hydrolyse complète de l'azide à 100°. L'urée s'est révélée plus difficile à hydrolyser que l'uréthanne. C'est ainsi que la potasse et l'alcool benzylique, par exemple, sont sans effet; pour avoir une hydrolyse complète, il faut opérer par chauffage de plusieurs heures à 150° en milieu chlorhydrique dans le dioxane ; on obtient ainsi le chlorhydrate du diphényl-1.4 (amino-2′ éthyl)-2 naphtalène (IX).

Tous les produits intermédiaires ont été obtenus avec de bons rendements (80 o/o en moyenne), sauf l'urée dont la préparation, par hydrolyse de l'azide, ne se fait qu'avec un rendement de 45 o/o.

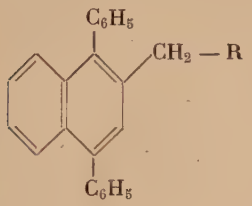
Cette synthèse a l'intérêt de fournir des recoupements indiscutables pour les formules précédemment admises, mais elle a l'inconvénient d'exiger la préparation d'une longue série de corps intermédiaires.

Ayant eu besoin d'une quantité notable de diphényl-1.4 (amino-2′ éthyl)-2 naphtalène pour obtenir le mésodiphényl β-azanthracène, il importait de trouver un autre procédé de préparation plus rapide; je suis arrivé au résultat cherché par la méthode suivante :

Hydrogéné à froid en présence de nickel Raney, l'aldéhyde diphényl-1.4 naphtoïque-2 (VI) fournit l'alcool naphtylique correspondant : le diphényl-1.4 hydroxyméthyl-2 naphtalène (XVIII) en même temps qu'un peu de diphényl-1.4 naphtalène.

L'alcool naphtylique donne un phényluréthanne bien cristallisé (XIX) et des éthers-sels avec les chlorures d'acides. Ainsi, traité

respectivement par le chlorure d'acétyle et le chlorure de benzoyle en présence de pyridine (procédé de Einhorn et Holland), il se transforme en les acétate et benzoate correspondants : le diphényl-1.4 acétoxyméthyl-2 naphtalène (XX) et le diphényl-1.4 benzoyloxyméthyl-2 naphtalène (XXI).



$$R = \begin{cases} - OH\ (XVIII) \\ - OCONHC_6H_5\ (XIX) \\ - OCOCH_3\ (XX) \\ - OCOC_6H_5\ (XXI) \\ - Cl\ (XXII) \\ - CN\ (XXIII) \end{cases}$$

L'éther-sel chloré, le diphényl-1.4 chlorométhyl-2 naphtalène (XXII), a été obtenu par estérification au moyen de chlorure de thionyle; l'acide chlorhydrique ne donne pas de résultats. Ce dérivé chloré, très peu hydrolysable par les alcalis, se transforme par double décomposition avec le cyanure de potassium, en un nitrile, le diphényl-1.4 cyanométhyl-2 naphtalène (XXIII).

L'hydrogénation de celui-ci en présence de nickel Raney en milieu faiblement alcalin, à froid, fournit l'amine primaire attendue (IX). La réaction est rapide en présence d'une quantité importante de nickel. Dans ces conditions on obtient uniquement l'amine primaire, sans amine secondaire. On retrouve ainsi un fait déjà constaté pour l'hydrogénation en milieu alcalin de certains nitriles par exemple : cyanure de benzyle [Paty (24), Fluchaire et Chambret (25)], et nitriles d'acides gras [Reutenauer et Paquot (26)].

Partie expérimentale.

1° *Synthèse à partir de l'acide (diphényl-1'.4' naphtyl-2')-3 acrylique.*

Acide (diphényl-1'.4' naphtyl-2')-3 acrylique : $C_{25}H_{18}O_2$ (X). — On mélange 10 g. d'aldéhyde diphénylnaphtoïque avec 6 g. d'acide malonique, 20 cm³ de pyridine et 2 cm³ de pipéridine; on chauffe d'abord au bain-marie; vers 70° commence le dégagement de CO_2 et le produit se dissout peu à peu; on termine par un chauffage au reflux jusqu'à cessation du dégagement gazeux. On verse ensuite dans un léger excès d'acide chlorhydrique concentré; un produit blanc se dépose, on le lave à l'eau. On purifie par cristallisation dans le benzène; on obtient 9,6 g. d'aiguilles incolores, F inst. = 244°-245°. Rendement : 85 o/o.

L'acide diphénylnaphtylacrylique est soluble dans l'eau chaude ; il est plus soluble dans l'alcool éthylique que dans l'alcool méthylique. Les sels de sodium et de potassium sont peu solubles dans l'eau. Le sel de potassium est plus soluble dans l'alcool méthylique (27 g. pour 100 g. de solvant à froid) que dans l'alcool éthylique (15 g. pour 100 g. de solvant à chaud). Le sel de sodium est beaucoup moins soluble dans l'alcool que le sel de potassium.

Anal. : Tr. o/o : C, 85,1 ; H, 5,2. — Calc. : C, 85,68 ; H, 5,18.

La condensation de Perkin essayée par 5 heures de chauffage au reflux de 0,5 g. d'aldéhyde avec 0,25 g. d'acétate de sodium et 0,75 g. d'anhydride acétique, n'a pas donné lieu à une réaction notable.

Acide (diphényl-1′.4′ naphtyl-2′)-3 propionique : $C_{25}H_{20}O_2$ (XI). — 1° *Hydrogénation de l'acide* (X). — On hydrogène 2 g. d'acide diphénylnaphtylacrylique mis en suspension dans 40 cm³ d'acétate d'éthyle, en présence de nickel Raney préparé à partir de 15 g. d'alliage à 30 o/o. On absorbe 131 cm³ d'hydrogène (théorie 137 cm³) en 3 heures. Après cristallisation dans l'alcool méthylique, on obtient un produit blanc : F inst. = 168° ; quantité obtenue : 1,55 g. ; rendement : 78 o/o.

L'hydrogénation très lente de l'acide libre, même en présence d'une grosse quantité de catalyseur, peut être imputée à la perte d'activité du nickel au contact de l'acide. Il est donc préférable d'opérer en milieu alcalin, c'est-à-dire d'utiliser les sels les plus solubles ; le sel de potassium, plus soluble que le sel de sodium convient bien.

2° *Hydrogénation du sel de potassium de l'acide* (X). — On dissout 6 g. de l'acide acrylique (X) dans la potasse méthylique préparée à partir de 40 cm³ d'alcool méthylique et de 1 g. (théorie : 0,96 g.) de potasse caustique en pastilles. On hydrogène la solution en présence de 6 g. de nickel Raney préparé comme ci-dessus ; on fixe 386 cm³ (théorie 411 cm³) d'hydrogène en 15 minutes. Après évaporation on redissout le résidu dans l'eau chaude puis on précipite l'acide diphénylnaphtylpropionique par l'acide acétique. On purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique. Quantité obtenue : 4,8 g. ; rendement : 80 o/o. Prismes rectangulaires incolores, F inst. = 169°-170°.

Solubilité de l'acide : 0,136 g. se dissolvent dans 0,569 g. d'eau chaude ; à froid il y a cristallisation.

Le sel de potassium est soluble dans l'alcool méthylique ; il cristallise bien dans l'eau.

Anal. : Tr. o/o : C, 85,0 ; H, 5,9. — Calc. : C, 85,19 ; H, 5,72.

Amide : $C_{25}H_{21}ON$ (XII). — On porte à l'ébullition pendant 2 heures un mélange de 0,5 g. d'acide diphénylnaphtylpropionique, de 25 cm³ de benzène anhydre et de 1 cm³ de chlorure de thionyle. On chasse le solvant et l'excès de chlorure de thionyle dans le vide ; on obtient ainsi une huile brunâtre qu'on redissout dans le benzène et que l'on transforme en amide par l'action du gaz ammoniac, jusqu'à cessation de précipité. On sépare l'insoluble que l'on joint au résidu obtenu par évaporation de la solution benzénique. On traite le tout à l'eau chaude et on fait cristalliser ensuite l'amide dans le benzène. Fines aiguilles incolores, F inst. = 169°-170°. Quantité obtenue : 0,4 g., rendement : 80 o/o.

Anal. : Tr. o/o : C, 85,0 ; H, 6,25 ; N, 4,1. — Calc. : C, 85,44 ; H, 6,02 ; N, 3,98.

La dégradation d'Hofmann effectuée avec l'hypobromite de potassium n'a pas fourni de résultats.

Ester éthylique : $C_{27}H_{24}O_2$ (XIII). — On chauffe pendant 3 heures au reflux 4 g. d'acide avec 16 cm³ d'alcool à 10 o/o d'acide chlorhydrique. L'acide se dissout rapidement et l'ester précipite sous forme d'huile ; on chasse l'alcool au bain-marie ; l'ester brut cristallise par amorçage. On le lave avec une solution de bicarbonate de soude à 10 o/o, puis à l'eau pure. On le purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique.

Quantité obtenue : 3,8 g., rendement : 87 o/o. Aiguilles incolores, F inst. = 86°-87°.

Anal. : Tr. o/o : C, 84,9 ; H, 6,4. — Calc. : C, 85,23 ; H, 6,36.

Hydrazide : $C_{25}H_{22}ON_2$ (XIV). — On chauffe au reflux pendant 3 heures 3,8 g. d'ester éthylique avec 6 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 100 o/o et 10 cm³ d'alcool. Par refroidissement, l'hydrazide commence à cristalliser ; on achève sa précipitation par addition d'eau. On fait cristalliser dans l'alcool à 80 o/o. Quantité obtenue : 3 g., rendement : 81 o/o.

Fines aiguilles incolores, F inst. = 142°-142°5. Corps soluble dans le benzène, le chloroforme, le dioxane, peu soluble à froid et soluble à chaud dans le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone et l'alcool.

Anal. : Tr. o/o : C, 81,4 ; H, 5,8 ; N, 7,5. — Calc. : C, 81,93 ; H, 6,05 ; N, 7,65.

Azide : $C_{25}H_{19}ON_3$ (XV). — Comme nous le verrons plus loin dans les essais de préparation de l'uréthanne, le produit obtenu par action de l'acide nitreux sur l'hydrazide en solution acétique n'est pas de l'azide pur car il contient une grosse proportion d'urée provenant

d'une hydrolyse partielle au cours de sa formation ; les constantes physiques du produit brut ne donnent donc qu'une idée approximative de celles du produit authentique.

Dans un ballon muni d'une agitation mécanique rapide et d'une ampoule à brome, on dissout 2 g. d'hydrazide dans un mélange de 40 cm^3 d'acide acétique et 8 cm^3 d'eau. On refroidit à 0° et introduit goutte à goutte, en agitant, 14 cm^3 d'une solution de nitrite de sodium à 5 o/o.

Pendant toute la durée de l'addition du nitrite la température ne doit pas dépasser + 3°. L'azide précipite sous forme légèrement résineuse en ayant tendance à s'agglomérer d'où la nécessité d'agiter très énergiquement. On ajoute un peu d'eau pour achever la précipitation, filtre, lave à l'eau et sèche. On obtient 1,8 g. d'azide brut sous la forme d'une poudre brun clair fondant instantanément à 80°. Par chauffage lent, le produit se décompose à partir de 60° avec bouillonnement ; en solution, la décomposition commence à 40°. En raison de sa grande instabilité à la chaleur et à l'eau, ce corps n'a pas pu être purifié.

L'hydrolyse de l'azide semble très rapide au moment de sa préparation. Cependant, le produit s'agglomère en grumeaux au bout de peu de temps et l'attaque s'arrête par manque de contact avec l'eau. On explique la présence d'une quantité prépondérante d'urée dans les produits recueillis lors des essais de préparation de l'uréthanne, par cette hydrolyse prématurée de l'azide au moment de sa formation.

Le produit brut obtenu par action de l'acide nitreux sur l'hydrazide n'est, en fait, qu'un mélange d'une faible quantité d'azide et d'une quantité importante d'urée.

Quelques essais ont été faits en vue d'obtenir l'azide par action du chlorure de l'acide (diphényl-1′.4′ naphtyl-2′)-3 propionique sur l'azoture de sodium. Les produits obtenus, mal définis, n'avaient pas les caractères d'un azide de sorte que cette méthode de préparation a été abandonnée.

Uréthanne (XVI). — Pour préparer l'uréthanne, on traite l'azide brut par l'alcool absolu à l'ébullition pendant 15 minutes ; au cours du chauffage un léger dégagement gazeux se produit. Après évaporation du solvant on redissout à chaud le résidu gommeux dans un mélange ligroïne-benzène. Par refroidissement, des cristaux incolores prismatiques se déposent en petite quantité, F inst. = 158°. Par évaporation de la liqueur-mère et cristallisation du résidu dans le benzène on obtient l'urée (XVII) sous forme d'aiguilles incolores, F inst. = 224°, ne présentant pas de dépression de point de fusion en mélange avec le produit pur obtenu comme cela est décrit plus loin.

Le corps, F inst. = 158°, semble bien être l'uréthanne (XVI) car, par chauffage au reflux pendant 2 heures avec de la potasse alcoolique, il est hydrolysé avec formation de carbonate de potassium en donnant le diphényl-1.4 (amino-2′ éthyl)-2 naphtalène.

Les quantités de produit obtenues ont été trop faibles pour que l'on ait pu faire une analyse.

N-N′ BIS [(DIPHÉNYL-1′.4′ NAPHTYL-2′)-2 ÉTHYL]-URÉE : $C_{49}H_{40}ON_2$ (XVII). — On mélange 5,5 g. du produit brut obtenu dans la préparation de l'azide avec 100 cm³ d'eau et on chauffe au reflux. L'azide fond partiellement et s'agglomère en une masse gommeuse qui se boursoufle sous l'effet du dégagement d'azote et de gaz carbonique ; au fur et à mesure que l'ébullition se prolonge, la masse durcit lentement et on peut la fragmenter pour assurer un meilleur contact avec l'eau. Après 6 heures de chauffage, le dégagement s'arrête ; on laisse refroidir et filtre l'insoluble. On fait cristalliser le produit brut dans le benzène. On obtient 2,2 g. d'aiguilles incolores peu solubles dans l'éther et l'alcool, F inst. = 224° ; rendement : 45 o/o.

Anal. : Tr. o/o : C, 87,5 ; H, 6,1 ; N, 4,2. — Calc. : C, 87,46 ; H, 5,99 ; N, 4,16.

Par évaporation des liqueurs-mères benzéniques de cristallisation de l'urée, on obtient une résine incristallisable dont la présence explique le faible rendement de la préparation.

DIPHÉNYL-1.4 (AMINO-2′ ÉTHYL)-2 NAPHTALÈNE : $C_{24}H_{21}N$ (IX). — On chauffe pendant 4 heures en tube scellé à 155°-160°, 0,5 g. d'urée avec 5 cm³ de dioxane, 3 cm³ d'acide chlorhydrique à 22° Bé et 1,5 cm³ d'eau.

Après chauffage, on obtient une liqueur limpide légèrement brune que l'on évapore sous vide. Le chlorhydrate de l'amine cristallise en lamelles brillantes ; on le purifie par cristallisation dans 60 cm³ d'eau.

D'après quelques essais que nous avons faits, la potasse alcoolique et la potasse benzylique sont inefficaces pour hydrolyser l'urée ; dans les deux cas, nous avons retrouvé l'urée inattaquée.

L'amine est libérée du chlorhydrate par la soude N/10 ; après cristallisation dans l'alcool à 50 o/o, on obtient 0,36 g. d'aiguilles incolores basiques au tournesol, F inst. = 84°-85°. Rendement : 75 o/o.

Cette variété fondant à 84°-85° est un hydrate ; cet hydrate perd son eau par chauffage, mais la teneur exacte est difficile à déterminer par perte de poids car l'altération est rapide par chauffage. Par cristallisation dans l'acétate d'éthyle, on obtient des cristaux

prismatiques, F inst. = 127°-128°, point de fusion de la base anhydre.

F inst. (anhydre) = 127°-128° ; F inst. (hydrate) = 84°-85°.

Le produit anhydre, exposé à l'air, ne reprend pas d'humidité.

Anal. (sur produit anhydre) : Tr. o/o : N, 4,4. — Calc. : N, 4,33.

Chlorhydrate. — On l'obtient directement dans l'hydrolyse chlorhydrique de l'urée, mais on peut le préparer en dissolvant l'amine dans le minimum de benzène anhydre et en ajoutant de l'éther saturé de gaz chlorhydrique. Petites aiguilles, F inst. = 268°-270° (avec décomposition).

Cristallisé dans l'eau, il donne un monohydrate cristallisé en prismes hexagonaux, F inst. = 165°-167°. Séché à 140° dans le vide, l'hydrate perd 5 o/o d'eau (au lieu de 4,8 o/o pour un monohydrate). Le produit anhydre ne prend pas d'humidité par exposition à l'air.

F inst. (anhydre) = 268°-270° ; F inst. (monohydrate) = 165°-167°.

2° *Synthèse à partir du diphényl-1.4 hydroxyméthyl-2 naphtalène.*

Diphényl-1.4 hydroxyméthyl-2 naphtalène : $C_{23}H_{18}O$ (XVIII). — On hydrogène 7 g. d'aldéhyde diphényl-1.4 naphtoïque-2 mis en suspension dans 250 cm³ d'alcool en présence de 7 g. de nickel Raney préparé par la méthode habituelle. Au fur et à mesure de la réduction, l'aldéhyde passe en solution ; l'hydrogénation dure environ 1 heure, on a alors fixé 541 cm³ d'hydrogène (théorie 545 cm³) ; la solution alcoolique, séparée du nickel et concentrée, laisse déposer 5,8 g. de prismes losangiques, rendement : 82 o/o.

Après cristallisation dans le formiate d'éthyle, on a des prismes incolores solvatés, F inst. = 104°-105°, se désolvatant à 90° sous vide. F inst. (produit non solvaté) = 121°-122°.

Le diphényl-1.4 hydroxyméthyl-2 naphtalène est soluble dans l'éther et le benzène, peu soluble à froid et soluble à chaud dans les alcools méthylique et éthylique, le formiate et l'acétate d'éthyle.

Anal. : Tr. o/o : C, 88,6 ; H, 5,55. — Calc. : C, 88,99 ; H, 5,84.

L'hydrogénation est plus rapide lorsqu'on opère en milieu alcalin : 1/2 cm³ de soude à 36° Bé pour 5 g. d'aldéhyde ; mais, à côté d'une quantité prépondérante d'alcool, on recueille environ 10 o/o d'un produit, F inst. = 135°-136°, dont le point de fusion et la composition centésimale correspondent à ceux du diphényl-1.4 naphtalène. Il n'est donc pas recommandé d'opérer en milieu alcalin malgré l'accélération notable de la réduction.

N-PHÉNYLCARBAMATE DE (DIPHÉNYL-1.4 NAPHTYL-2) MÉTHYLE : $C_{30}H_{23}O_2N$ (XIX). — On chauffe pendant 2 heures à 60°-65°, 0,3 g. de diphényl-hydroxyméthylnaphtalène avec 0,14 g. d'isocyanate de phényle et 10 cm³ de benzène. On évapore le solvant et lave le résidu cristallisé avec de l'eau bouillante pour le débarrasser de la N-N′ diphénylurée qui a pu se former en faible quantité par hydrolyse de l'isocyanate. Après cristallisation dans le toluène anhydre, on obtient 0,33 g. de prismes rectangulaires ; rendement : 80 o/o. F inst. = 191°-192°.

Produit très peu soluble dans l'alcool, peu soluble dans le benzène.

Anal. : Tr. o/o : C, 83,7 ; H, 5,6 ; N, 3,4. — Calc. : C, 83,88 ; H, 5,39 ; N, 3,26.

DIPHÉNYL-1.4 ACÉTOXYMÉTHYL-2 NAPHTALÈNE : $C_{25}H_{20}O_2$ (XX). — On refroidit à + 5° une solution de 0,3 g. de l'alcool naphtylique dans 0,1 g. de pyridine anhydre et ajoute lentement 0,1 g. de chlorure d'acétyle dissous dans le chloroforme. On porte à l'ébullition pendant 2 heures, évapore le solvant et lave à l'eau sulfurique la pâte brun rouge résiduelle. On épuise à l'éther, lave la solution éthérée avec une solution de carbonate de soude à 10 o/o puis à l'eau pure. On purifie le produit brut obtenu après évaporation de l'éther, dans un mélange d'alcool et de formiate d'éthyle ; on obtient des aiguilles incolores, F inst. = 95°-97°, solubles dans l'éther, le benzène, la ligroïne, le chloroforme, l'acétone, le formiate et l'acétate d'éthyle, peu solubles dans les alcools méthylique et éthylique.

Anal. : Tr. o/o : C, 84,8 ; H, 5,5. — Calc. : C, 85,19 ; H, 5,72.

DIPHÉNYL-1.4 BENZOYLOXYMÉTHYL-2 NAPHTALÈNE : $C_{30}H_{22}O_2$ (XXI). — On le prépare de la même façon que l'ester acétique en utilisant le chlorure de benzoyle au lieu du chlorure d'acétyle, en présence de pyridine.

Après cristallisation dans l'acétate d'éthyle, on obtient des aiguilles incolores, F inst. = 145°-146°.

Anal. : Tr. o/o : C, 87,0 ; H, 5,3. — Calc. : C, 86,92 ; H, 5,35.

DIPHÉNYL-1.4 CHLORMÉTHYL-2 NAPHTALÈNE : $C_{23}H_{17}Cl$ (XXII). — A une solution glacée de 6 g. de diphényl-1.4 hydroxyméthyl-2 naphtalène dans 26 cm³ de chloroforme, on ajoute lentement 3 cm³ de chlorure de thionyle. Quand le dégagement de gaz chlorhydrique et d'anhydride sulfureux est terminé, on porte à l'ébullition pendant 1 heure. On chasse le solvant et le chlorure de thionyle en excès par évaporation sous vide et purifie le résidu par cristallisation dans l'acétate d'éthyle. On obtient 4,5 à 5 g. (rendement 80 à 85 o/o) de prismes hexagonaux, F inst. = 122°-123°, solubles dans l'éther et le benzène, peu solubles dans l'alcool.

Anal. : Tr. o/o : C, 83,5 ; H, 5,1 ; Cl, 10,8. — Calc. : C, 84,0 ; H, 5,21 ; Cl, 10,78.

Il faut remarquer que l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'alcool en solution benzénique est inefficace pour obtenir le dérivé chloré.

Diphényl-1.4 cyanométhyl-2 naphtalène : $C_{24}H_{17}N$ (XXIII). — On chauffe en tube scellé à 100°-105° pendant une quarantaine d'heures 1 g. de diphényl-1.4 chlorométhyl-2 naphtalène avec 0,5 g. de cyanure de potassium finement concassé et 11 cm³ d'acétone ; à la fin du chauffage on sépare le cyanure en excès et le chlorure de potassium ; le précipité de sels minéraux est lavé avec un peu de benzène que l'on joint à la liqueur acétonique. On évapore le solvant, lave le résidu à l'eau ; le produit blanc obtenu est recristallisé dans le cyclohexane ; on obtient 0,55 g. (rendement 65 o/o) de prismes incolores, F inst. = 140°-141°.

Le diphényl-cyanométhylnaphtalène est soluble dans le benzène, la ligroïne et l'acétate d'éthyle.

Anal. : Tr. o/o : C, 90,1 ; H, 5,1 ; N, 4,5. — Calc. : C, 90,25 ; H, 5,36 ; N, 4,38.

La méthode de préparation précédente nécessite un très long chauffage car le contact des réactifs est mauvais par suite de la faible solubilité du cyanure de potassium dans l'acétone. On peut remédier à cet inconvénient en opérant en présence d'eau ; il suffit alors de chauffer à l'ébullition pendant 6 heures en tube ouvert.

Cette dernière méthode est préférable à la première, mais comme elle n'a fait l'objet que d'un seul essai, on n'a pas indiqué la technique opératoire exacte.

Diphényl-1.4 (amino-2′ éthyl)-2 naphtalène : $C_{24}H_{21}N$ (IX). — On hydrogène 2,85 g. de nitrile mis en suspension dans 85 cm³ d'alcool éthylique en présence de 0,3 cm³ de lessive de soude à 36° Bé et de 5 g. de nickel Raney à température et pression ordinaires. Après 1 heure et demie d'agitation, on a fixé 403 cm³ d'hydrogène (théorie : 427 cm³ à 20° sous 760 mm.). On recristallise dans l'acétate d'éthyle et obtient 1,87 à 2 g. (rendement : 65 à 70 o/o) de cristaux prismatiques, F inst. = 127°-128°.

Comparé, seul ou en mélange, avec l'amine préparée par hydrolyse de la N-N′-*bis* [(diphényl-1′.4′ naphtyl-2′)-2 éthyl]-urée, il ne donne pas de dépression de point de fusion.

§ 2. — Synthèse du mésodiphényl β-azanthracène

Le mésodiphényl β-azanthracène a été obtenu par cyclisation du dérivé formylé du diphényl-1.4 (amino-2′ éthyl)-2 naphtalène. Cette cyclisation, qui a lieu normalement avec départ d'eau, devrait donner lieu à la formation du dérivé dihydrogéné en 3.4 du diphénylazanthracène. En raison de la forte mésomérie de l'enchaînement azanthracénique qui confère à l'édifice une haute stabilité, la déshydrogénation se fait aussitôt après la cyclisation, par autooxydation vraisemblablement.

Cette déshydrogénation n'a pas toujours lieu avec les benzologues inférieurs, les isoquinoléines, car certains auteurs arrivent souvent à isoler les dérivés dihydro-3.4 isoquinoléiques intermédiaires.

Indiquons maintenant les procédés utilisés pour préparer les isoquinoléines à partir des dérivés acidylés des β-aryléthylamines et l'application que nous en avons fait à la synthèse du mésodiphényl β-azanthracène.

Bischler et Napieralski (15) ont observé les premiers que, par chauffage des dérivés acétylé et benzoylé de la β-phényléthylamine avec P_2O_5 et $ZnCl_2$ à 200°, on obtient les dérivés méthylé et phénylé de la 3.4-dihydroisoquinoléine. Pictet et Kay (16) obtinrent de meilleurs rendements à l'ébullition de solvants tels que le toluène ou le xylène.

Cependant Späth et ses collaborateurs (18) ont montré que, contrairement à ce qui a été énoncé par Pictet et Kay, l'élévation de la température est souvent avantageuse ; ils opèrent avec l'anhydride phosphorique à 205° dans la tétraline ; c'est ainsi qu'avec la formyl-(β-phényl)-éthylamine en particulier, ils obtiennent un rendement de 18 o/o en 3.4-dihydroisoquinoléine alors que Pictet et Kay n'en obtiennent que des traces ; dans les autres cas, les rendements oscillent entre 50 et 80 o/o. Decker et ses collaborateurs (17, 27) opèrent sur les chlorimides par action du pentachlorure de phosphore, et cyclisent l'imide en phénylisoquinoléine par le chlorure d'aluminium.

Pour terminer, nous signalerons encore que Kondo et Tanaka (28) cyclisent le dérivé formylé de la 3-méthoxy 4-éthoxyphényléthylamine par ébullition dans le toluène en présence d'oxychlorure de phosphore.

Ces méthodes ont donc été appliquées dans le cas particulier du dérivé formylé du diphényl-1.4 (amino-2′ éthyl)-2 naphtalène.

L'oxychlorure de phosphore et l'anhydride phosphorique seuls et avec solvant, le chlorure de zinc, l'acide sulfurique et le bisulfate de potassium ont été essayés. Parmi tous ces produits, seul l'anhydride phosphorique a donné de très petites quantités de diphényl β-azanthracène, mais ce procédé n'était pas encore très commode. Nous avons

alors cherché à utiliser l'oxybromure de phosphore, corps bouillant plus haut que l'oxychlorure et qui de ce fait pouvait donner une réaction plus rapide. Ce produit, utilisé pour la première fois, à notre connaissance, dans ce genre de cyclisation nous a donné le mésodiphényl β-azanthracène avec un rendement de 30 o/o après une mise au point assez laborieuse.

N'ayant pas de $POBr_3$ pour effectuer les cyclisations, ce corps a dû être préparé. A l'époque où ces travaux ont été exécutés, le procédé de préparation de l'oxybromure de phosphore décrit dans *Inorganic Syntheses* (29) n'était pas encore paru ; en conséquence la méthode de E. Berger (30) a été utilisée avec quelques modifications.

Le diphényl β-azanthracène obtenu présente de grandes analogies avec son isomère α, par la fluorescence de ses solutions, par la photo-oxydabilité ainsi que par l'allure du spectre d'absorption ultra-violet.

On a comparé en effet, par la méthode des figures de Hartley corrigées, le spectre des dérivés mésodiphénylés de l'anthracène et de l'α et du β-azanthracène en solution dans l'alcool, à la concentration de 0,25 g./litre (voir tableau III et fig. 4). On retrouve, sur les figures,

Tableau III

a) Diphényl-9.10 anthracène. Conc. : 0,25 g./l dans l'alcool.			*b*) Diphényl-9.10 aza-1 anthracène. Conc. : 0,25 g./l dans l'alcool.			*c*) Diphényl-9.10 aza-2 anthracène. Conc. : 0 25 g./l dans l'alcool.	
λ	1/λ	λ Littér. (3, p. 99)	λ	1/λ	λ Littér. (3, p. 99)	λ	1/λ
Å	cm^{-1}	Å	Å	cm^{-1}	Å	Å	cm^{-1}
3 910	25 570	3 900	4 015	24 530	4 075	4 100	24 390
3 720	26 880	3 730	3 820	26 170	3 830	3 875	25 800
3 520	28 400	3 530	3 630	27 540	3 630	3 700	27 020
3 360	29 760	3 360	3 450	28 980	3 460	3 560	28 090
3 190	31 340	3 200	3 280	30 480	3 280	3 370	29 670
						3 060	32 680
						2 930	34 130
			2 865	34 900	2 880	2 840	35 210
2 560	39 060	2 570	2 600	38 460	2 590	2 550	39 210

une structure fine avec, pour les deux dérivés azotés, un déplacement vers le visible de l'ensemble des spectres pour lesquels la position de la première bande se trouve d'ailleurs à peu près à la même longueur d'onde (4 075 à 4 100 Å). Les phényles en méso ont, pour les trois corps,

un très faible effet bathochrome (150 à 200 Å) par rapport aux corps fondamentaux : anthracène, α- et β-azanthracènes ; ce très faible déplacement vers le visible du spectre ultra-violet indique qu'il y a une participation très peu marquée des phényles en 9.10 à la mésomérie générale de l'enchaînement anthracénique. De plus, la petite bande à 2 865 Å présente sur le spectre du diphényl α-azanthracène se trouve étalée vers le visible en trois bandes dans le spectre de l'isomère β.

Partie expérimentale.

Diphényl-1.4 (formylamino-2′ éthyl)-2 naphtalène : $C_{25}H_{21}ON$ (V). — On porte à l'ébullition pendant 1 heure et demie une solution de 1 g. de diphényl-1.4 (amino-2′ éthyl)-2 naphtalène dans 15 cm³ de formiate d'éthyle. Par refroidissement, le dérivé formylé cristallise ; on obtient 0,8 g. de prismes rectangulaires incolores, F inst. = 176°-177°, insolubles dans l'éther, le benzène et le toluène à froid. Rendement : 70-75 o/o.

Anal. : Tr. o/o : C, 85,35 ; H, 5,7 ; N, 4,1. — Calc. : C, 85,44 ; H, 6,02 ; N, 3,98.

Oxybromure de phosphore : $POBr_3$. — Pour préparer ce produit, nous avons d'abord essayé la méthode de E. Berger (30) qui consiste à chauffer au bain de sable, dans une cornue tubulée, un mélange de 145 g. (1/3 mol.) de pentabromure de phosphore avec un léger excès (20 g.) d'anhydride phosphorique, jusqu'à apparition de vapeurs de brome et à distiller ensuite le contenu de la cornue. N'ayant jamais obtenu le rendement annoncé de 86 o/o, nous avons modifié la technique de Berger en opérant en tube scellé et à plus haute température : 140° pendant une douzaine d'heures ; nous avons ainsi obtenu un rendement de 80 o/o en oxybromure redistillé. Notre technique ne diffère de celle d'*Inorganic Syntheses* (29) publiée depuis, que par le chauffage qui, dans ce dernier cas, se fait au bain-marie.

Mode opératoire. — Dans un tube en verre épais, mettre 45 g. de pentabromure de phosphore que l'on a concassé finement au préalable et 6,5 g. d'anhydride phosphorique (130 o/o de la quantité théorique) ; on scelle le tube et on chauffe à 140° pendant 12 heures ; l'atmosphère du tube qui est rouge au début du chauffage par suite de la décomposition partielle du pentabromure de phosphore en tribromure et brome, perd peu à peu sa couleur et devient presque incolore à la fin du chauffage.

Par refroidissement, l'oxybromure de phosphore cristallise en une masse orangée. Après distillation, on obtient 40 g. de $POBr_3$ quasi

incolore. Minces plaques incolores, F = 56°, Eb = 190°-191°. Rendement : 80 o/o.

Mésodiphényl β-azanthracène : $C_{25}H_{17}N$ (I). — Les essais de cyclisation qui suivent ont été faits sur très petite quantité de matière première de l'ordre de 1 ou 2 mg. En effet le mésodiphényl β-azanthracène est fluorescent en solution ; l'apparition de la fluorescence dans les liqueurs nous indiquait si la cyclisation déshydrogénante s'était faite ou non ; comme la fluorescence permet de déceler des traces de produit, il n'était pas nécessaire de partir de grandes quantités de formylamine.

A) *Essais de cyclisation avec l'oxychlorure de phosphore.*

a) Après 1 heure et demie à 2 heures de chauffage à l'ébullition dans le toluène ou le xylène en présence de $POCl_3$, la formylamine est inattaquée.

b) Avec $POCl_3$ bouillant ou chauffé en tube scellé à 125° pendant 5 heures, nous n'avons obtenu aucun résultat.

B) *Essais de cyclisation par l'anhydride phosphorique.*

a) *Méthode de Bischler-Napieralski.* — Effectuée en chauffant le dérivé formylé avec P_2O_5, sans solvant, à 250° pendant 1 heure et demie, à 300° pendant 1 heure puis pendant 2 heures, cette méthode n'a pas donné de produit fluorescent en solution éthérée.

b) *Méthode de Pictet et Kay.* — Par chauffage d'une partie du dérivé formylé avec deux parties de P_2O_5 dans le xylène pendant 1 heure et demie à 170°, 180° ou à l'ébullition, nous n'avons obtenu que des résines très légèrement fluorescentes dont nous n'avons pu isoler aucun produit cristallisé.

c) *Méthode de Späth, Berger et Kuntara.* — On chauffe à l'ébullition pendant 2 heures et demie un mélange de 0,05 g. de formylamine, 2 cm^3 de tétraline et 0,3 g. de P_2O_5 ; après traitement à l'eau et évaporation du solvant, on obtient une résine de laquelle on peut isoler par le picrate une très faible quantité de diphényl β-azanthracène.

Cette méthode donne donc de meilleurs résultats que les précédentes mais l'insuffisance des rendements, 1 ou 2 o/o, nous a obligé à l'abandonner.

Il est nécessaire d'opérer à l'ébullition de la tétraline car à 180°, on retrouve la majeure partie du dérivé formylé initial.

d) Nous avons cherché d'autres solvants à haut point d'ébullition

Fig. 4.

—

a)

Diphényl-9-10. Anthracène 0,25 g/l dans l'alcool.

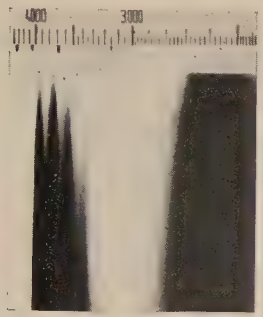


Fig. 5.

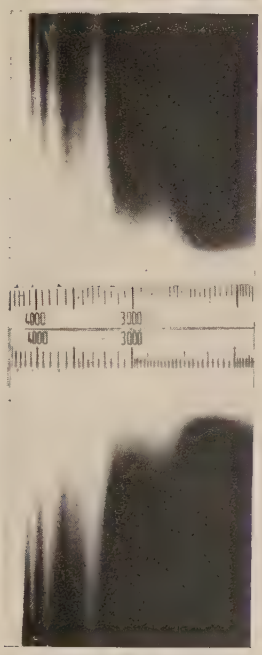
—

a)

Photooxyde du diphényl-9-10-anthracène 0,25 g/l dans l'alcool.

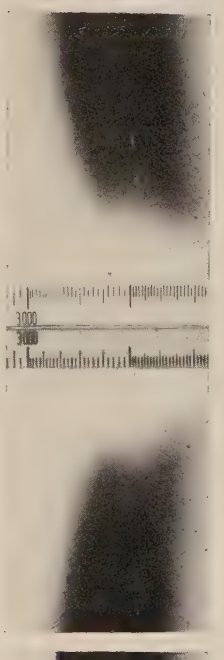
b)

Diphényl-9-10. Aza-2-anthracène 0,25 g/l dans l'alcool.



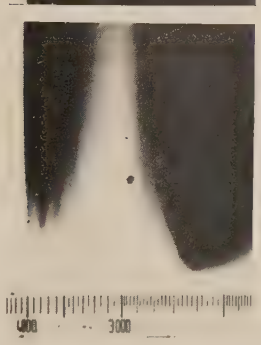
b)

Photooxyde du diphényl-9-10 Aza-2-anthracène 0,25 g/l dans l'alcool.



c)

Diphényl-9-10. Aza-1-Anthracène 0,25 g/l dans l'alcool.



c)

Photooxyde du diphényl-9-10. Aza-1-Anthracène 0,25 g/l dans l'alcool.

pour cette méthode de cyclisation par P_2O_5. Avec le nitrobenzène ou l'oxyde d'amyle bouillants, nous avons obtenu des rendements encore moins bons qu'avec la tétraline.

C) *Essais de cyclisation par des déshydratants non phosphorés.*

a) *Chlorure de zinc.* — Résultat négatif par chauffage du dérivé formylé avec $ZnCl_2$ à 270° pendant quelques minutes.

b) *Bisulfate de potassium.* — Ce sel s'est révélé inefficace pour déshydrater la formylamine même après 2 heures de chauffage à 210°.

c) *Acide sulfurique.* — A froid cet acide est inactif.

D) *Étude expérimentale de la cyclisation par l'oxybromure de phosphore.*

a) *Influence du solvant.* — α) Tétraline : Après 40 minutes d'ébullition du dérivé formylé dans la tétraline, en présence de $POBr_3$, on décompose ce dernier par addition d'eau et épuise à l'éther ; la liqueur a une légère fluorescence mais ne donne que des résines.

β) Xylène : Nous avons fait avec ce solvant de nombreux essais qui sont réunis ci-dessous sous forme de tableau.

Tableau IV

Dérivé formylé utilisé	$POBr_3$ utilisé	Xylène utilisé	Rapport $\frac{POBr_3}{\text{xylène}}$	Durée d'ébullition	Diphényl β-azanthracène obtenu
mg.	g.	cm^3		minutes	mg.
4,5	2	0,2	10	15	1,4
4,6	1,15	0,27	4,3	14	0,78
4,7	0,8	0,2	4	10	Rendement faible
4,7	0,95	0,12	8	15	»
5,4	0,9	0,18	5	15	1,13
4,2	0,67	0,32	2	20	Liq. A à peine fluor.
5,8	0,26	0,1	2,6	12	Liq. A non fluor.
5	0,27	0,2	1,3	15	»

Voici le mode opératoire utilisé : après chauffage avec $POBr_3$ de la formylamine dissoute dans le xylène, on décompose par l'eau ; le diphényl β-azanthracène se dissout dans la couche aqueuse sans doute sous forme de pbosphate ; on décante cette couche et épuise à l'eau la couche xylénique ; on obtient ainsi une solution aqueuse à fluorescence bleue ; on la neutralise à la soude, centrifuge le produit qui précipite, le lave à l'eau, le sèche et l'extrait à l'éther. La liqueur

éthérée à fluorescence bleue ainsi obtenue, que nous appellerons liqueur A, est concentrée et fournit le diphényl β-azanthracène pratiquement débarrassé de ses résines.

Les essais réalisés en utilisant le xylène, sont résumés dans le tableau IV (p. 801).

Tableau V

Dérivé formylé utilisé	Température	Durée du chauffage	Diphényl β-azanthracène obtenu	Rendement
mg.	Degrés C	Minutes	mg.	o/o de la théorie
10	190	40	Résines	—
5	190	15	Traces	—
4,8	190	5	—	Faible
10	190	1,5	2,2	21
4,5	180	5	0,5	12
15	175	5	1,7	12
5	150	5	1,45	30
5	130	5	Réaction incomplète	—
5	130	60	»	—
4,6	140	60	1,34	31
9,2	140	15	2,7	31

De la lecture de ce tableau IV, il ressort que le rendement est d'autant meilleur que la quantité de $POBr_3$ est plus élevée et que la quantité de xylène est plus faible, c'est-à-dire que le rendement croît avec la concentration de $POBr_3$. C'est pourquoi nous avons été conduits à utiliser par la suite l'oxybromure de phosphore sans solvant.

b) *Influence de la température et de la durée de chauffage.* — Dans chacun des essais décrits ici, on utilise un très gros excès de $POBr_3$, toujours le même : cent fois le poids de formylamine et on fait varier la température ou la durée de chauffage.

Nous avons réuni dans le tableau V (ci-dessus) les différents essais effectués.

Tableau VI

Dérivé formylé utilisé	$POBr_3$ utilisé	Diphényl-azanthracène obtenu	Rendement
mg.	g.	mg.	o/o de la théorie
30	1	Traces	—
30	1,67	6,26	23
30	2,05	8,52	30
15	1,35	4,18	29

D'après ce tableau V, on constate que la température optimum est de 140°; au-dessous de cette température la cyclisation se fait mal, même après 1 heure de chauffage et l'on retrouve en partie la formylamine de départ. La durée de la réaction est de 5 à 15 minutes.

c) *Influence de la quantité d'oxybromure de phosphore.* — Dans les essais qui suivent, nous avons chauffé le dérivé formylé à 140° pendant 9 à 10 minutes en faisant varier la proportion d'oxybromure (voir tableau VI, p. 802).

Le rendement augmente en même temps que la quantité d'oxybromure de phosphore mais au-dessus de 2 g. de $POBr_3$ pour 30 mg. de formylamine, il n'est plus amélioré; les proportions optima sont donc de 2 g. de $POBr_3$ pour 30 mg. de dérivé formylé, c'est-à-dire 7 g. environ pour 0,1 g. de dérivé formylé.

En augmentant dans le même rapport les quantités de dérivé formylé et de $POBr_3$, et en opérant toujours à 140°-150° pendant 10 minutes, nous avons conservé le même rendement légèrement amélioré jusqu'à 0,1 g. de produit de départ; mais, au-dessus, pour 0,2 g. de dérivé formylé, avec 15-16 g. de $POBr_3$ nous n'avons pu obtenir un rendement supérieur à 24 o/o.

En conséquence nous n'avons opéré, par la suite, que par chauffage de 10 minutes à 140°-150° de 0,1 g. de substance avec 7 g. de $POBr_3$.

Remarque. — En vue de diminuer la consommation de $POBr_3$ on a fait quelques essais en le diluant avec de l'oxychlorure de phosphore; on a ainsi obtenu des petites quantités de diphényl-β-azanthracène mais avec des rendements insuffisants.

E) *Préparation-type du mésodiphényl β-azanthracène déduite des essais précédents.*

Dans un tube en verre, on mélange intimement 0,1 g. de dérivé formylé avec 7 g. d'oxybromure de phosphore pesé rapidement. Ayant chauffé au préalable un bain d'huile à 140°-150°, on y introduit le tube muni d'une garde à P_2O_5 et on l'y laisse 10 minutes.

Après ce chauffage, le liquide réactionnel a pris une teinte rouge sombre; on le laisse refroidir, l'oxybromure en excès cristallise; on redissout le tout dans 30 cm^3 d'éther. Cette solution éthérée est versée avec précaution dans 70 cm^3 d'eau glacée pour décomposer l'oxybromure; on agite le tout énergiquement pendant plusieurs minutes; le diphényl β-azanthracène se dissout dans l'eau sans doute à l'état de phosphate à l'exclusion des résines insolubles; la

couche aqueuse prend une forte fluorescence verte ; on la décante et épuise encore à l'eau la couche éthérée jusqu'à ce que la solution de lavage ne soit plus fluorescente ; en général deux lavages avec 20 cm^3 d'eau suffisent.

Les liqueurs aqueuses sont réunies, filtrées si besoin est, et neutralisées à la soude jusqu'à alcalinité franche au tournesol ; un produit jaunâtre précipite, mélange de diphényl β-azanthracène et d'un produit minéral sans doute phosphoré et bromé, non identifié, qu'on lave à l'eau.

A ce moment, on purifie ensemble les précipités obtenus dans plusieurs préparations sur 0,1 g., 10 par exemple.

On épuise ainsi 0,9 g. de produit, à chaud, par l'acétate d'éthyle et sépare le résidu minéral insoluble. On obtient environ 0,15 g. de premier jet et de 0,08 à 0,1 g. de second jet encore pur. Pour récupérer les dernières traces de produit, on évapore à sec la liqueur-mère ; le résidu rougeâtre, sublimé sous vide poussé, fournit quelques milligrammes d'azanthracène encore impur. Quantité obtenue : 0,3 g., soit un rendement de 30 o/o environ, compté sur 1 g. de produit initial.

Le mésodiphényl β-azanthracène est un produit jaune clair, F inst. = 240°, dont les solutions éthérée, alcoolique ou sulfocarbonique ont une fluorescence bleue ; il est soluble à froid dans l'éther et le chloroforme, peu soluble dans l'alcool et le formiate d'éthyle. Il cristallise dans l'acétate d'éthyle en prismes losangiques très bien formés.

Anal. : Tr. o/o : N, 4,15. — Calc. : N, 4,22.

DEUXIÈME PARTIE

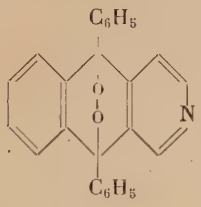
Photochimie.

L'analogie de structure entre le mésodiphénylanthracène et le mésodiphényl α-azanthracène avait permis de constater des propriétés similaires pour la photooxydation : photooxydes se formant dans les mêmes conditions et dégageant vers 160°-180° jusqu'à 95 o/o de leur contenu d'oxygène.

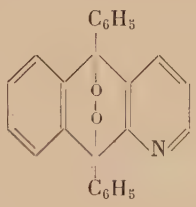
Il était à présumer que l'on retrouverait chez le mésodiphényl β-azanthracène des propriétés analogues. Le fait de fixer le noyau pyridinique sur le diphénylnaphtalène par les carbones situés en β et γ, plutôt que par les carbones situés en α et β par rapport à l'azote de l'hétérocycle ne devait pas provoquer un changement très important dans la structure électronique de la nouvelle molécule. C'est

effectivement ce que l'on a constaté sur les spectres d'absorption des deux isomères α et β (voir chap. II, Ire partie).

En ce qui concerne la propriété de l'union labile de l'oxygène au carbone, le parallélisme se maintient également entre le diphényl α-azanthracène et le diphényl β-azanthracène. En effet ce dernier, irradié à la lumière solaire en solution diluée dans le sulfure de carbone, fournit un photooxyde auquel nous avons attribué la formule (XXIV) par analogie avec le photooxyde de diphényl α-azanthracène (XXV) obtenu dans les mêmes conditions.



(XXIV)



(XXV)

Le spectre d'absorption ultra-violet du photooxyde de diphényl β-azanthracène a été comparé à celui du photooxyde de diphényl-anthracène et à celui du photooxyde de diphényl α-azanthracène (tableau VII, fig. 5) en solution alcoolique à 0,25 g./litre.

Tableau VII

Photo-oxyde du diphényl-9.10 anthracène. Conc. : 0,25 g./l dans l'alcool.		Photo-oxyde du diphényl-9.10 aza-1 anthracène. Conc. : 0,25 g./l dans l'alcool.			Photo-oxyde du diphényl-9.10 aza-2 anthracène. Conc. : 0,25 g./l dans l'alcool	
λ	1/λ	λ	1/λ	λ littér. (3, p. 102)	λ	1/λ
Å	cm⁻¹	Å	cm⁻¹	Å	Å	cm⁻¹
		2 780	35 970	2 780		
		2 710	36 900	2 700	2 710	36 900
2 610	38 310	2 610	38 310	2 590	2 600	38 460
2 550	39 210	2 540	39 370	2 530	2 540	39 370
2 300	43 470				2 340	42 730

L'allure des trois spectres est très voisine ; la position des bandes d'absorption de ces trois produits se situe dans la région de l'ultra-violet où l'on rencontre les raies caractéristiques du benzène et de la

pyridine ; cette constatation rend parfaitement compte de la saturation des sommets méso par la molécule d'oxygène, saturation qui rend indépendantes les vibrations des deux noyaux extérieurs.

Le photooxyde de diphényl β-azanthracène se décompose très lentement à 145° mais plus rapidement à 165° en libérant 80 o/o d'oxygène. Comparé à son isomère α, il semble moins stable à l'irradiation prolongée et la quantité d'oxygène libérée, bien qu'encore assez élevée, est notablement plus faible (80 o/o au lieu de 95 o/o).

Partie expérimentale.

Photooxyde de mésodiphényl β-azanthracène : $C_{25}H_{17}O_2N$ (XXIV). — On irradie au soleil 0,1 g. de diphényl β-azanthracène dans 100 cm³ de sulfure de carbone en agitant de temps en temps. La solution qui était jaune clair à fluorescence bleue, vire au jaune orangé clair ; elle se trouble par la formation de résines et sa fluorescence diminue. La durée d'irradiation dépend de l'état du ciel ; elle peut varier de 1 heure et demie à 2 heures par beau temps à 7 heures et plus par temps couvert. L'exposition à la lumière doit d'ailleurs être arrêtée avant que la fluorescence ait disparu pour éviter une résinification du photooxyde. On filtre les résines insolubles et concentre le filtrat par distillation sous vide jusqu'à un volume de 2 cm³ environ ; par refroidissement le photooxyde précipite lentement en prismes ; on amène à sec, lave le résidu avec très peu d'acétate d'éthyle qui dissout la majeure partie des résines, puis avec de l'éther pour éliminer le diphénylazanthracène non photooxydé ; le produit légèrement jaune est recristallisé dans l'acétate d'éthyle ; on obtient des prismes quadratiques incolores, peu solubles à froid dans l'alcool et l'éther, F inst. (décomposition) = 212°-213°. Rendement : environ 20 o/o.

Décomposition : Essai sur 19 mg. de photooxyde. Par chauffage à 145° le produit commence à libérer son oxygène mais à cette température, la décomposition est très lente ; après élévation de la température jusqu'à 160°-165°, la décomposition est beaucoup plus rapide ; on obtient 0,96 cm³ (H = 762 mm., T = 21°9) d'un mélange gazeux formé de 0,92 cm³ d'oxygène et 0,04 cm³ de gaz carbonique. Rendement voisin de 80 o/o. Il reste 16 mg. de diphényl β-azanthracène presque pur.

La vitesse de chauffage au cours de la décomposition du photooxyde a une influence sur le rendement en oxygène ; en particulier un chauffage rapide augmente la quantité d'oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ch. Dufraisse et A. Etienne. — *C. R.*, 1935, **201**, 280.
2. Ch. Dufraisse et J. Houpillart. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938 [5], **5**, 626.
3. A. Etienne. — *Ann. Chim.*, 1946 [12], **1**, 5 à 105.
4. J. v. Braun et J. Nelles. — *Ber.*, 1937, **70**, 1760.
5. A. Philips. — *Ber.*, 1894, **27**, 1925.
6. Ch. Dufraisse et J. Houpillart. — *Revue d'Optique*, 1937, **16**, 321.
7. P. K. Seshan. — *Proc. Ind. Acad. Sc.*, Sect. A, 1936, **3**, 148.
8. A. Etienne et J. Robert. — *C. R.*, 1946, **223**, 331.
9. Ch. Dufraisse et M. Gérard. — *C. R.*, 1935, **201**, 428.
10. A. Etienne. — *C. R.*, 1944, **218**, 841.
11. Ch. Dufraisse et R. Priou. — *Bull. Soc. Chim.*, 1939 [5], 6, 1649.
12. Fritzsche. — *J. Prakt. Chemie*, 1867 [1], **101**, 337.
13. P. Fritsch. — *Ber.*, 1893, **26**, 419.
14. Pomeranz. — *Monatsh.*, 1893, **14**, 116.
15. A. Bischler et B. Napieralski. — *Ber.*, 1893, **26**, 1903.
16. A. Pictet et W. Kay. — *Ber.*, 1909, **42**, 1973.
17. H. Decker et W. Kropp. — *Ber.*, 1909, **42**, 2075.
18. E. Spath, F. Berger et W. Kuntara. — *Ber.*, 1930, **63**, 134.
19. R. Weiss et A. Abeles. — *Monatsh.*, 1932, **61**, 162.
20. A. Guyot et J. Catel. — *Bull. Soc. Chim.*, 1906 [3], **35**, 1127.
21. W. H. Perkin et R. Robinson. — *J. Chem. Soc.*, 1914, **105**, 2376.
22. A. Etienne et J. Robert. — *C. R.*, 1946, **223**, 422.
23. J. Robert. — *C. R.*, 1946, **223**, 906.
24. M. Paty. — *Bull. Soc. Chim.*, 1942 [5], **9**, 745.
25. Fluchaire et Chambret. — *Bull. Soc. Chim.*, 1944 [5], **11**, 22.
26. G. Reutenauer et C. Paquot. — *C. R.*, 1946, **223**, 578.
27. H. Decker, W. Kropp, H. Hoyer et P. Becker. — *Ann.*, 1913, **395**, 299.
28. T. Kondo et S. Tanaka. — *J. Pharm. Soc. Japan*, 1928, **49**, 4.
29. W. C. Fernelius. — *Inorganic Syntheses*, 1946, **2**, 151.
30. E. Berger. — *Bull. Soc. Chim.*, 1908 [4], **3**, 721.

(Laboratoire de Chimie Organique du Collège de France).

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES APATITES PHOSPHOCALCIQUES

Par Robert WALLAEYS

INTRODUCTION

L'existence des apatites dans la nature est connue depuis très longtemps et d'après Sainte-Claire Deville et Caron (1), c'est Gustav Rose (2) qui dès 1827 put définir leur composition. C'est la fluorapatite $[(PO_4)_2Ca_3]_3$, F_2Ca qui a été choisie comme apatite de référence.

A partir de cette formule, on peut représenter ou imaginer de nombreuses apatites isomorphes, en remplaçant, par exemple, le phosphore par l'arsenic ou le vanadium, le fluor par le chlore, l'oxygène ou par les groupements CO_3^{--}, SO_4^{--}..., et enfin le calcium par le baryum, le strontium ou le plomb.

En pratique, ce sont les apatites phosphocalciques qui présentent le plus grand intérêt car elles se rencontrent à l'état naturel dans la plupart des gisements de phosphates et elles interviennent même dans la constitution des os et des dents. Aussi, ont-elles suscité un très grand nombre de travaux.

Poursuivant une série de recherches effectuées dans le domaine des phosphates par Chaudron et ses élèves Herlemont (3), Mikolas (4) et Delabre (5), nous avons entrepris la synthèse et l'étude physico-chimique de ces apatites par la méthode de diffraction de rayons X monochromatiques, imaginée par Guinier (6) et appliquée en Chimie Minérale par Faivre et Chaudron (7). En effet, cette méthode nous a permis de surmonter, grâce à son pouvoir de résolution très élevé, l'obstacle essentiel qui s'opposait encore à l'identification précise des individus de cette famille : leur isomorphisme et la complexité de leur structure.

Nous avons conçu cette thèse à la suite d'un travail préliminaire (8), dans lequel nous avions montré l'efficacité de la méthode en

Ann. de Chim., 12e série, t. 7 (Novembre-Décembre 1952).

réalisant notamment des apatites mixtes par réaction dans l'état solide. Nous notions déjà certaines particularités concernant la déshydratation du phosphate tricalcique hydraté, ainsi que certains faits relatifs aux modifications subies par l'hydroxyapatite précipitée lorsqu'on la soumet à des traitements thermiques.

C'est finalement par une étude approfondie des différents facteurs susceptibles d'agir sur les réactions, et en exploitant les propriétés de déplacement d'ions et de syncristallisation, que nous avons pu différencier de façon simple et sûre la fluorapatite, la chlorapatite, et l'hydroxyapatite. Celle-ci notamment ne peut plus être confondue avec une éventuelle oxyapatite.

Dans le domaine des apatites obtenues par voie humide, nous avons précisé la composition du « phosphate tricalcique précipité » et de « l'hydroxyapatite précipitée », et nous avons mis en évidence leurs caractères distinctifs.

Notre étude se divise en trois chapitres :

1° Synthèse, caractérisation et propriétés de déplacement d'ions ainsi que de syncristallisation des fluor-, chlor- et hydroxy-apatites.

2° Etude comparative du phosphate tricalcique précipité et de l'hydroxyapatite précipitée.

3° Premiers résultats et orientation de nos recherches sur : les phases de haute température tricalcique γ et tétracalcique, les oxy-, brome- et iode-apatites, et enfin la solubilité citrate et citrique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Sainte-Claire Deville et Caron. — *C. R.*, 1858, **47**, 985.
(2) Gustav Rose. — *Annalen der Physik*, 1827, B 19, **2**, 185.
(3) Herlemont. — *Thèse Lille*, 1940.
(4) Mikolas. — *Thèse Lille*, 1940.
(5) Delabre. — *Thèse Lille*, 1941.
(6) Guinier. — La Radiocristallographie, Dunod, Paris, 1945. *Ann. de Phys.*, 1939, **12**, 161-237.
Voir aussi : R. Faivre, *Métaux et corrosion*, février 1947, 258.
(7) Faivre et Chaudron. — *XI^e Congrès de Chimie pure et appliquée*, Londres, 1947, 212.
Voir aussi : T. Katz, *Thèse Paris*, 1949.
(8) Chaudron et Wallaeys. — *Colloque des Réactions dans l'état solide*. Paris, octobre 1948.

CHAPITRE PREMIER

SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DANS L'ÉTAT SOLIDE DE LA FLUORAPATITE, DE L'HYDROXYAPATITE, DE LA CHLORAPATITE ET DE LEURS CRISTAUX MIXTES

La réaction de synthèse la plus simple que l'on puisse envisager pour ces apatites est évidemment la combinaison directe à partir du phosphate tricalcique anhydre suivant la réaction :

$$3(PO_4)_2Ca_3 + X_2Ca \rightarrow [(PO_4)_2Ca_3]_3, X_2Ca$$

dans laquelle $X = F^-$, OH^-, Cl^- etc...

Des apatites fluorées ou chlorées avaient été obtenues ainsi en phase liquide par Sainte-Claire Deville et ses élèves (1) qui chauffaient leurs mélanges au rouge vif en présence de fondants, puis par Nacken (2) qui amenait les constituants à la fusion vers 1 500° C.

Cependant, ces réactions peuvent s'effectuer dans l'état solide à température relativement basse et nous montrons que le fluorure de calcium par exemple réagit dès 550° C en donnant la fluorapatite.

Pour les deux autres apatites étudiées dans ce chapitre, nous mettons en évidence le rôle essentiel de la vapeur d'eau puisqu'on ne peut obtenir de la chlorapatite pure qu'en son absence, tandis qu'au contraire elle est indispensable pour qu'il se forme de l'hydroxyapatite par une réaction de ce type.

D'autre part, toujours dans l'état solide, on peut substituer plus ou moins complètement dans l'hydroxyapatite l'ion oxhydrile par le fluor ou le chlore, et dans la chlorapatite l'ion chlore par le fluor.

Ces résultats sont résumés dans deux Notes que nous avons présentées à l'Académie des Sciences (3) (4).

Préparation du phosphate tricalcique anhydre.

Lorsqu'on calcine vers 900° C un mélange de pyrophosphate et de chaux en proportions convenables, on obtient une phase caractéristique : le phosphate tricalcique anhydre, ou phosphate tricalcique β.

Celui-ci peut d'ailleurs être obtenu très pur et plus commodément, par calcination au-dessus de 650° C du phosphate tricalcique précipité dont nous développerons l'étude au chapitre II.

La structure du phosphate tricalcique anhydre est bien différente de celle des apatites, comme le montrent les clichés de diffraction de

rayons X (fig. 1). Ceci permet de suivre facilement les réactions de synthèse.

Nous avons pu identifier les raies du diagramme d'après les données indiquées par Clifford Frondel (5) qui a étudié un phosphate tricalcique anhydre naturel : la whitlockite.

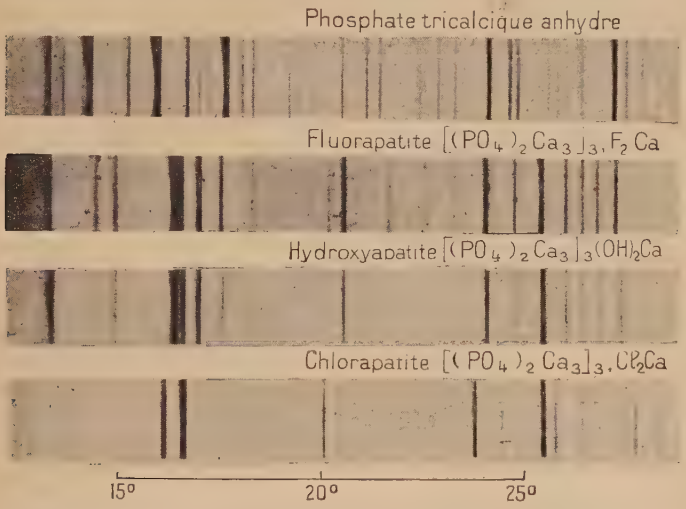


Fig. 1. — Diagrammes de diffraction de rayons X (Kα du cuivre) de trois apatites obtenues vers 850° C à partir du phosphate tricalcique anhydre.

I. — Réactions de synthèse dans l'état solide.

1° Fluorapatite. — Du phosphate tricalcique anhydre mélangé au mortier avec du fluorure de calcium, réagit avec celui-ci lorsqu'on chauffe le mélange au rouge. On a :

$$3(PO_4)_2Ca_3 + F_2Ca \rightarrow [(PO_4)_2Ca_3]_3, F_2Ca.$$

Cette réaction entre solides est mise en évidence par le cliché de rayons X (fig. 1) et la fluorapatite est caractérisée par ses paramètres cristallins : $a = 9{,}352$ Å et $c = 6{,}871$ Å, reproductibles à $\pm 0{,}001$ Å près.

Remarque importante :

Nous avons interprété les raies de ce cliché aux petits angles de diffraction, jusqu'à 30° environ (voir fig. 3, planche I), en comparant leurs équidistances d_{hkl} Å avec la liste des équidistances du système hexagonal calculées à partir des résultats obtenus sur des cristaux de fluorapatite naturelle par les cristallographes Náray Szabó (6) ou Mehmel (7).

Notons que c'est à dessein que nous n'avons pas utilisé dans la notation Miller-Bravais des plans, l'indice $-(h+k)$. L'usage de cet indice, sans utilité réelle pour notre travail, aurait alourdi la notation. Par exemple, nous indiquons (fig. 3) les indices hkl des raies des diagrammes.

Les mesures des paramètres a et c ont été faites par rapport au chlorure de sodium que nous avons utilisé comme étalon, en prenant pour celui-ci $a = 5{,}6273$ Å d'après Straumanis.

La précision obtenue sur nos diagrammes est beaucoup plus grande que lorsqu'on utilise les chambres de Debye-Scherrer ordinaires en raison du pouvoir séparateur très élevé du montage monochromateur à focalisation.

L'erreur absolue est inférieure à $\pm 0{,}005$ Å pour des apatites bien cristallisées. Pour celles-ci, lorsque les mesures sont effectuées dans des conditions rigoureusement identiques, les résultats sont reproductibles à $\pm 0{,}001$ Å près.

C'est cette reproductibilité que nous indiquons dans nos résultats, car elle présente un intérêt évident pour l'étude comparative que nous avons entreprise sur les apatites. Nous précisons la signification de nos mesures à propos de l'étude des solutions solides fluoro-chlorées, p. 817.

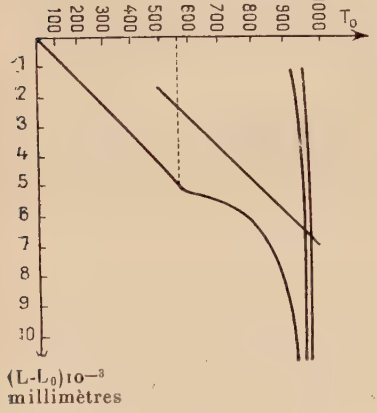


Fig. 2. — Dilatométrie différentielle effectuée au dilatomètre de Chèvenard sur un mélange de phosphate tricalcique anhydre et de fluorure de calcium. Eprouvette 30 mm. Etalon pyros 65 mm.

Enfin, l'étude dilatométrique en température croissante (fig. 2) montre que cette réaction dans l'état solide s'effectue très facilement, car elle débute dès 550° C.

L'éprouvette dilatométrique était constituée par le mélange des poudres, aggloméré en forme de bâtonnet par compression. La discontinuité due à la réaction est suivie par le frittage qui correspond à un réarrangement cristallin de la fluorapatite formée.

2° Hydroxyapatite. — *a*) Un mélange constitué de $3(PO_4)_2Ca_3$ et de $Ca(OH)_2$ ne se combine pas par voie sèche au-dessous de la température de déshydratation de la chaux dans les conditions ordinaires. Mais il est possible d'obtenir une réaction à 850° à partir du tricalcique anhydre et de la chaux anhydre, en traitant le mélange par la vapeur d'eau. Il se forme alors l'hydroxyapatite (fig. 1). On peut écrire :

$$3(PO_4)_2Ca_3 + CaO + H_2O_{vap} \xrightarrow{850°} [(PO_4)_2Ca_3]_3, Ca(OH)_2.$$

Cette réaction s'opère d'ailleurs lentement par chauffage dans l'air à cette température, grâce à l'humidité atmosphérique.

L'eau intervient donc comme réactif gazeux et la cinétique de la réaction est plus compliquée que dans le cas de la fluorapatite. Agissent en effet sur sa vitesse : la perfection du mélange des phases solides, la surface offerte à l'action de la vapeur d'eau, la température et enfin la pression partielle de la vapeur d'eau sur le système.

L'homogénéité et l'état de division semblent jouer un rôle particulièrement important sur l'avancement de la réaction.

b) Nous avons préparé plus commodément l'hydroxyapatite par une autre méthode.

Tout d'abord, nous opérions rapidement la saturation à 100° C d'une solution d'acide phosphorique par la chaux en présence de phénolphtaléine, Sanfourche (8) notamment ayant montré que l'on obtenait ainsi un solide dont le rapport $\frac{Ca}{P}$ atteignait 1,66. Puis le produit était calciné quelques heures au-dessus de 800° C, donnant alors une phase dont la composition et les paramètres cristallins étaient identiques à ceux de l'apatite formée dans le premier procédé de synthèse.

On trouve :

$a = 9{,}403$ Å $\quad c = 6{,}866$. Å reproductibles à $\pm$ 0,001 Å, près.

Nous verrons à propos des réactions de substitution page 815 et surtout dans l'étude détaillée de l'hydroxyapatite précipitée page 833, comment nous avons démontré l'identité de l'hydroxyapatite précipitée soumise à la calcination, avec l'hydroxyapatite obtenue à partir du phosphate tricalcique anhydre vers 850° C.

3° Chlorapatite. — Enfin, nous avons étudié une troisième réaction d'addition :

$$3(PO_4)_2Ca_3 + Cl_2Ca \rightarrow [(PO_4)_2Ca_3]_3, Cl_2Ca.$$

Par action de la chaleur sur le mélange phosphate tricalcique-chlorure de calcium, on observe dès 600° l'apparition d'une nouvelle phase : la chlorapatite (voir fig. 1).

Nous avons généralement effectué la préparation en maintenant la température vers 800°-900° pendant une dizaine d'heures afin d'obtenir un bon état de cristallisation.

Cependant, on sait que le chlorure de calcium subit à ces températures une décomposition sous l'effet de l'humidité de l'air. Il faut donc opérer soit dans un gaz inerte tel que l'azote desséché, soit dans le vide phosphorique.

En effectuant des essais de préparation de chlorapatite dans l'air, nous nous sommes aperçu que les produits obtenus avaient des

diagrammes présentant d'un essai à l'autre des déplacements de raies souvent considérables, atteignant des différences angulaires de 20 à 30 minutes. Dans certaines conditions, on aboutissait même à un produit qui ne renfermait plus de chlore, et dont le diagramme semblait être celui de l'hydroxyapatite.

En effet, sous l'action de l'humidité atmosphérique, le chlorure de calcium s'hydrolyse au rouge, ce qui met en présence du tricalcique anhydre, du chlorure de calcium, de la chaux et l'humidité atmosphérique. Il peut se former alors une apatite de composition intermédiaire entre la chlorapatite et l'hydroxyapatite.

D'autre part, l'humidité de l'air est susceptible de réagir sur la chlorapatite et il se produit la réaction :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3, Cl_2Ca + 2xH_2O \xrightarrow{800^\circ} [(PO_4)_2Ca_3]_3, [(1-x)Cl_2, x(OH)_2]Ca + 2xClH\uparrow \qquad 0 < x < 1.$$

Nous avons en effet constaté le départ d'acide chlorhydrique.

La chlorapatite pure a pour paramètres $a = 9{,}610$ Å et $c = 6{,}763$ Å reproductibles à $\pm$ 0,001 Å, près. Nous verrons page 818 comment nous avons pu identifier son diagramme grâce aux solutions solides.

II. — Réactions de substitution.

1° Substitution du radical Cl_2 de la chlorapatite. — a) *Par le fluor.* — Si l'on chauffe vers 800° de la chlorapatite avec du fluorure de calcium en excès, le diagramme de rayons X subit un remaniement important et montre la formation de fluorapatite :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3, Cl_2Ca + F_2Ca \rightarrow [(PO_4)_2Ca_3]_3, F_2Ca + Cl_2Ca.$$

b) *Par l'oxhydrile.* — L'action de la vapeur d'eau vers 800° sur la chlorapatite provoque également un changement de diagramme X et de composition et on aboutit alors à l'hydroxyapatite :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3, Cl_2Ca + 2H_2O_{vap} \xrightarrow{800^\circ} [(PO_4)_2Ca_3]_3(OH)_2Ca + 2ClH\uparrow.$$

2° Substitution du radical $(OH)_2$ de l'hydroxyapatite. — a) *Par le chlore.* — Vers 800°, le chauffage de l'hydroxyapatite avec du chlorure de calcium provoque la substitution de l'hydroxyle par le chlore et on peut écrire :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3, Ca(OH)_2 + Cl_2Ca \rightarrow [(PO_4)_2Ca_3]_3, Cl_2Ca + CaO + H_2O\uparrow$$

la vapeur d'eau étant éliminée au fur et à mesure de sa formation. La transformation du diagramme est très nette et permet, comme dans les cas précédents, de suivre parfaitement la réaction.

On voit qu'il suffit en principe de mesurer la perte de poids, pour contrôler la nature de l'apatite traitée. Mais l'eau d'hydratation, l'hygroscopicité et la faible stabilité du chlorure de calcium constituent un obstacle à cette méthode.

b) *Substitution par le fluor.* — Au contraire, la thermogravimétrie constitue la meilleure méthode pour montrer que le fluor se substitue aux ions oxhydriles lorsqu'on calcine au rouge de l'hydroxyapatite en présence de fluorure de calcium, suivant la réaction :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3, Ca(OH_2) + F_2Ca \xrightarrow{800^\circ\ C} [(PO_4)_2Ca_3]_3F_2Ca + CaO + H_2O\nearrow.$$

La courbe de pesée continue en température croissante réalisée à la thermobalance de Chènevard révèle le départ dès 600° C de la molécule d'eau de constitution de l'hydroxyapatite. Les constituants étant tous stables dans l'air au-dessous de 1 000° C, la réaction est quantitative. Nous présentons cette courbe à la page 833, figure 11, à propos de l'étude de l'hydroxyapatite précipitée.

Cette substitution effectuée à la thermobalance constitue une véritable réaction d'identification de l'hydroxyapatite grâce à laquelle nous avons pu prouver que l'hydroxyapatite précipitée, calcinée à 900° C ne se transforme pas en oxyapatite, contrairement à ce qu'on pouvait penser d'abord. Une oxyapatite, de formule $[(PO_4)_2Ca_3]_3, CaO$, traitée par F_2Ca ne pourrait évidemment pas donner lieu à la libération d'une molécule d'eau comme nous l'observons sur nos diverses préparations d'hydroxyapatite.

La substitution du radical oxhydrile par le radical fluor est confirmée par un simple examen oculaire des clichés de rayons X monochromatiques avant et après réaction, par la mesure des paramètres cristallins sur ces clichés et enfin par l'apparition de chaux libre dans le produit final.

Dans les conditions de nos essais, le fluor ne peut pas être substitué dans la maille de l'apatite par d'autres ions ; toutes nos tentatives dans ce sens ont échoué.

La fluorapatite représente donc l'édifice le plus stable des trois apatites étudiées. A l'abri de la vapeur d'eau, les ions Cl^- se substituent irréversiblement aux ions OH^- et la stabilité s'établit dans l'ordre suivant : fluorapatite, chlorapatite et hydroxyapatite.

En présence de vapeur d'eau, la chlorapatite n'est pas stable au-dessus de 600° C.

III. — Formation de solutions solides.

Nous avons constaté que l'on peut former facilement et à température relativement basse des apatites dans lesquelles voisinent les ions F^-, Cl^- et OH^-. Nous avons examiné chacun des trois systèmes binaires afin d'apprécier le degré de miscibilité de ces ions.

Ces solutions solides se forment par trois mécanismes différents :

1° Par synthèse a partir du phosphate tricalcique anhydre. — *a*) En faisant réagir sur celui-ci un mélange de fluorure et de chlorure de calcium, on a une réaction du type :

$$3(PO_4)_2Ca_3 + xF_2Ca + (1-x)Cl_2Ca \rightarrow [(PO_4)_2Ca_3]_3, [xF_2, (1-x)Cl_2]Ca$$

dans laquelle :

$$0 < x < 1.$$

C'est de cette façon que nous avons préparé la série d'apatites dont nous montrons, sur la figure 3 (planche I) les diagrammes de diffraction de rayons X. On observe un remaniement progressif de la position des raies lorsqu'on passe du diagramme de la fluorapatite à celui de la chlorapatite.

Les raies dépendant surtout du paramètre de base *a* : 210, 211, 300, 301, 310, 302, 222, 312, 321, 410 et 402 se déplacent vers les petits angles, le côté de l'hexagone *a* augmentant progressivement de 9,352 Å à 9,610 Å. Au contraire, les raies dépendant surtout du paramètre *c* : 002, 102, 112, 113, 203, 004 se déplacent vers les grands angles : le prisme hexagonal s'aplatit au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en ions Cl^-, *c* passant de 6,871 Å à 6,762 Å. Cette variation en sens inverse des deux paramètres provoque, lorsqu'on tend vers la chlorapatite, la superposition des raies 112 et 300, 212 et 310, 213 et 321.

Sur certaines préparations, on observe des élargissements de raies du diagramme X. On n'a pas obtenu dans ces cas une phase pure, mais un mélange de toute une gamme de solutions solides dont les compositions s'étalent dans un domaine plus ou moins étendu, de part et d'autre de la composition moyenne. En prolongeant le traitement thermique, on arrive à une homogénéisation et les raies du diagramme deviennent fines.

Nous avons donc effectué nos mélanges aussi parfaitement que possible, en broyant longuement le tricalcique avec le fluorure de calcium et le chlorure de calcium. Celui-ci était introduit commodément sous forme de solution titrée. La pâte obtenue était séchée à l'étuve. Enfin, le traitement thermique était poursuivi vingt heures

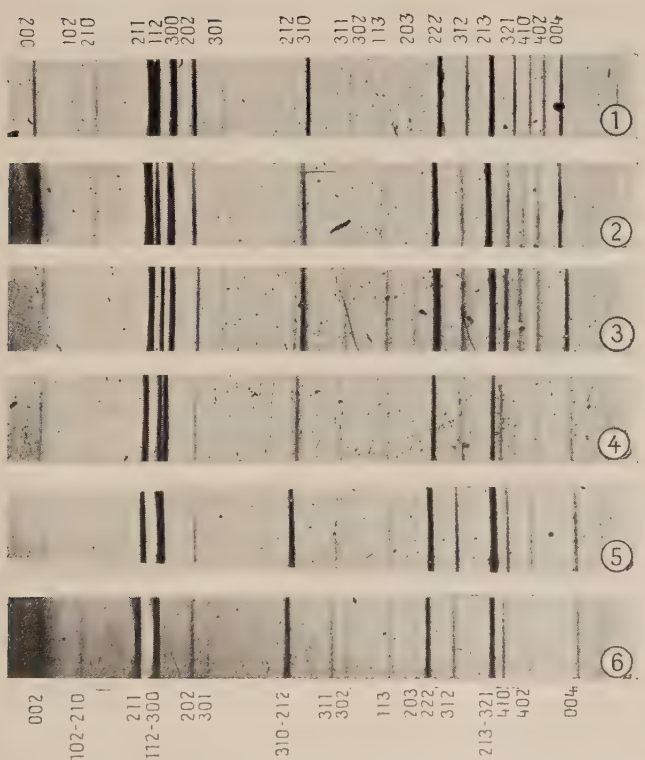


Fig. 3. — Diagramme X de la fluorapatite (1), de la chlorapatite (6) et de 4 solutions solides intermédiaires.

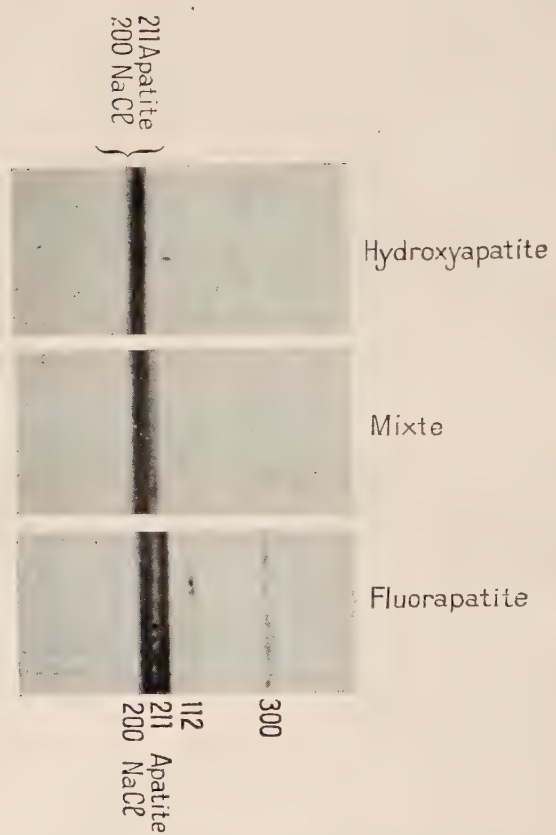


Fig. 5. — Agrandissement local (× 10) des diagrammes X de mesure de l'hydroxyapatite, de la fluorapatite et d'un mixte. Les raies 300 et 112 ont été presque complètement masquées pour faire ressortir le déplacement de 211 par rapport à la raie de NaCl.

au moins, à 800° C et à l'abri de la vapeur d'eau, comme dans le cas de la préparation de la chlorapatite, pour éviter le départ de chlore et l'apparition d'ions OH^-.

Le tableau I indique la composition des différents mixtes étudiés. La teneur en fluor est définie par la quantité de F_2Ca mélangée initialement au solide. On le retrouve intégralement après le traitement thermique, par l'analyse effectuée par la méthode de Willard et Winter (9). La teneur en chlore a été contrôlée par la méthode de Volhard. Elle correspond elle aussi à la quantité introduite si l'on opère en milieu bien anhydre.

TABLEAU I

Mixtes fluor-chlorapatites.

	Composition		Paramètres	
	mol. F_2	mol. Cl_2	a	c
Fluorapatite.	1	0	9,352	6,871
	0,85	0,14	9,387	6,857
	0,65	0,35	9,456	6,841
	0,46	0,54	9,501	6,818
	0,18	0,82	9,570	6,785
Chlorapatite	0	1	9,610	6,763

Les paramètres cristallins ont été calculés à partir des angles Θ des raies 002, 004, 300, 310 et 410. Ces angles de diffraction étaient déterminés par rapport à ceux du chlorure de sodium étalon, par la méthode d'interpolation linéaire classique. Nous avons adopté pour ClNa $a = 5{,}6273$ Å, valeur mesurée par Straumanis.

Avec cette méthode, on a l'avantage d'une grande fidélité due à ce qu'on élimine de nombreuses causes d'erreurs telles que la dilatation de la pellicule, les déplacements accidentels de l'origine, les défauts d'adhérence du film à la caméra, etc...

En pointant les raies avec un système optique grossissant de cinq à dix fois, on arrive à faire sur une raie donnée des mesures reproductibles à $\pm$ 0,001 Å près. C'est afin de profiter de toute cette sensibilité que nous avons opéré pour tous les diagrammes dans des conditions rigoureusement identiques, et que nous avons choisi d'indiquer dans les tableaux, les valeurs obtenues pour a sur les raies 410 et pour c sur les raies 004.

Le contrôle réalisé sur les autres raies nous a donné confirmation

des mesures. Les résultats sont d'ailleurs peu différents. C'est ainsi que pour la fluorapatite, nous trouvons :

pour a : 9,352 sur 410, 9,351 sur 310, 9,349 sur 300,

pour c : 6,871 sur 004 et 6,868 sur 002.

On voit qu'on peut considérer comme négligeable l'écart entre les valeurs choisies et les valeurs moyennes que nous aurions évidemment adoptées si nous n'avions pas fait avant tout une étude comparative.

Notons enfin que la précision est probablement moins bonne que la reproductibilité. En effet, le paramètre réel du ClNa très pur que nous avons utilisé peut être légèrement différent du paramètre de

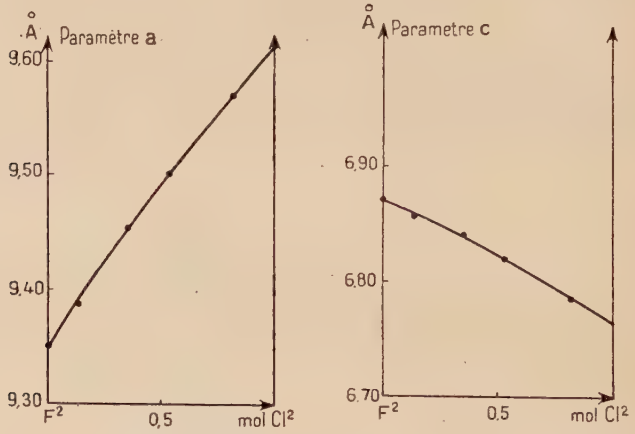


Fig. 4. — Variation des paramètres a et c de mixtes fluorochlorés en fonction de leur composition moléculaire.

l'échantillon utilisé par Straumanis. Les résultats obtenus en remplaçant l'étalon ClNa par de la calcite permettent de situer la précision relative entre 0,5 et un millième.

La figure 4 montre la variation de a et de c en fonction de la composition. Il est difficile de donner une interprétation au fait que ces lois ne sont pas tout à fait linéaires, mais la continuité des variations montre bien qu'il s'agit d'un phénomène de syncristallisation pratiquement total. Ces courbes mettent aussi en relief le phénomène remarquable de variation en sens inverse des deux paramètres, celle du paramètre c notamment étant loin d'être négligeable.

Remarque. — Il est intéressant de noter que grâce à cette série de solutions solides, nous avons pu interpréter facilement le diagramme de la chlorapatite en suivant les raies homologues de proche en proche à partir de la fluorapatite pure comme le montre la figure 3, planche I.

En même temps, nous avons pu préciser la notation de certaines raies de la fluorapatite. Pour celle-ci en effet, à la suite des calculs d'interprétation, nous hésitions pour la raie d'équidistance $d_{hkl} = 1{,}83$ entre les notations 303 et 402, et pour la raie de $d_{hkl} = 1{,}71$ entre les notations 004 et 411. L'étude du déplacement de chacune de ces deux raies en fonction de l'enrichissement en ions chlore démontre qu'il s'agit respectivement de 402 et de 004. En effet la première se déplace fortement vers les petits angles, ce qui exige $(h^2 + k^2 + hk) > l^2$, tandis que la seconde au contraire s'éloigne. Ce raisonnement résulte de la relation liant les équidistances des différentes familles de plan à leurs indices :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}}$$

et du fait que les coefficients $\frac{4}{3a^2}$ et $\frac{1}{c^2}$ sont sensiblement du même ordre de grandeur dans ce cas particulier.

Dans les deux autres cas, la synthèse des solutions solides comportant des ions oxhydriles est moins commode, car il faut faire agir la vapeur d'eau, comme pour la synthèse de l'hydroxyapatite à partir du tricalcique anhydre.

b) Il n'y a cependant pas de difficulté pour les mixtes fluor-hydroxy, la vapeur d'eau étant sans effet sur le fluorure de calcium ou sur la fluorapatite dans nos conditions opératoires. La réaction peut être effectuée à volonté d'après la réaction :

$$3(PO_4)_2Ca_3 + xF_2Ca + (1-x)CaO + (1-x)H_2O \xrightarrow{850^\circ} [(PO_4)_2Ca_3]_3[xF_2, (1-x)(OH)_2]Ca.$$

Nous avons simplement fait passer un courant de vapeur d'eau sur le mélange de solides maintenu à 850° C.

c) Au contraire, dans le cas des chlor-hydroxy-apatites, il est très difficile de contrôler une réaction similaire, en raison de l'action hydrolysante de la vapeur d'eau sur le chlorure de calcium et sur l'apatite chlorée elle-même. Cependant, les produits mixtes obtenus accidentellement, par exemple dans nos essais de préparation de chlorapatite dans l'air, ont des compositions et des valeurs de paramètres intermédiaires entre la chlorapatite et l'hydroxyapatite, ce qui montre qu'il s'agit ici encore de solutions solides et nous avons pu constater que ces termes se placent bien dans le tableau II que nous avons obtenu par une autre méthode.

2° Par substitution partielle. — *a*) Pour les mixtes fluoro-chlorés la réaction s'écrira :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3Cl_2Ca + xF_2Ca \rightarrow [(PO_4)_2Ca_3]_3[xF_2(1-x)Cl_2]Ca + xCl_2Ca$$
$$0 < x < 1.$$

Le Cl_2Ca libéré peut être éliminé par lavage.

b) Pour les mixtes chloro-hydroxylés, on fera réagir le chlorure de calcium sur l'hydroxyapatite :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3Ca(OH)_2 + xCl_2Ca \rightarrow [(PO_4)_2Ca_3]_3[(xCl_2(1-x)(OH_2)]Ca + xCaO + xH_2O\uparrow.$$

C'est par ce procédé, en opérant dans le vide phosphorique à 800° C, que nous avons obtenu les termes notés dans le tableau II. On voit que le phénomène est tout à fait analogue à celui qu'on observe pour les fluoro-chlorés. Le paramètre *a* augmente très notablement depuis l'hydroxyapatite jusqu'à la chlorapatite, tandis que *c* décroît.

TABLEAU II

Mixtes chlor-hydroxyapatites.

	Composition		Paramètres	
	mol. $(OH)_2$	mol. Cl_2	*a*	*c*
Hydroxyapatite. . . .	1	0	9,403	6,866
	0,5	0,5	9,501	6,824
	0,25	0,75	9,569	6,785
Chlorapatite.	0	1	9,610	6,763

c) C'est aussi par substitution partielle que nous avons préparé des mixtes fluoro-hydroxylés.

Dans ce cas, nous avons suivi à la thermobalance la réaction :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3Ca(OH)_2 + xF_2Ca \rightarrow [(PO_4)_2Ca_3]_3[(xF_2(1-x)(OH)_2]Ca + xCaO + xH_2O\uparrow.$$

On constate à partir de 600° C, un départ d'eau en quantité correspondante. Après un traitement thermique prolongé, on obtient un diagramme présentant des raies fines.

En examinant les diagrammes destinés aux mesures, sur lesquels se trouvent les raies du ClNa mélangé au produit pour servir d'étalon, nous avons remarqué que la raie 211 de l'hydroxyapatite était exactement superposée à la raie 200 du ClNa tandis qu'elle en est légèrement mais très nettement séparée pour la fluorapatite. Cette particularité nous permet de mettre clairement en évidence le phénomène de solution solide entre les deux apatites, la raie 211 occupant alors une position intermédiaire (voir fig. 5, planche II).

Le tableau III montre que le paramètre *c* ne varie pratiquement pas et que c'est le paramètre *a* qui subit une modification faible mais mesurable.

Tableau III

Mixtes fluor-hydroxyapatites.

	Composition		Paramètres	
	mol. F_2	mol. $(OH)_2$	a	c
Fluorapatite.	1	0	9,350	6,870
	0,55	0,45	9,380	6,867
Hydroxyapatite. . . .	0	1	9,403	6,866

Enfin, en traitant ces mixtes par un excès de fluorure de calcium à la thermobalance, nous avons provoqué la substitution totale et retrouvé quantitativement le départ d'eau provenant des ions OH^- expulsés du réseau cristallin d'après la réaction :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3[xF_2,(1-x)(OH)_2]Ca + (1-x)F_2Ca \rightarrow [(PO_4)_2Ca_3]_3, F_2Ca + (1-x)CaO + (1-x)H_2O.$$

Remarquons que dans ce cas, la thermopesée permet d'effectuer une étude plus précise de ces phénomènes que la mesure des déplacements de raies X.

3° Par interdiffusion. — Soumis à un chauffage prolongé, toujours vers 800° ou 900° C, un mélange d'apatites finit par se transformer en une phase homogène, mais la réaction est très lente.

On a par exemple pour les fluoro-chlorées :

$$x[(PO_4)_2Ca_3]_3F_2Ca + (1-x)[(PO_4)_2Ca_3]_3, Cl_2Ca \xrightarrow{800°} [(PO_4)_2Ca_3]_3, [xF_2(1-x)Cl_2]Ca.$$

On peut de la même façon obtenir les solutions solides fluoro ou chloro-hydroxylées.

Ces derniers essais montrent bien le rôle de la diffusion ionique sur les phénomènes de syncristallisation dans l'état solide. On sait en effet que la vitesse de diffusion des ions dans ces conditions est relativement faible et dépend beaucoup de la température. Ceci correspond à nos observations expérimentales, d'après lesquelles des traitements thermiques prolongés sont nécessaires pour que les produits deviennent des phases uniques. A température donnée ces traitements sont d'autant plus longs que les mélanges initiaux sont moins intimes.

En pratique, ce type de réaction intervient toujours dans les deux autres modes de formation de mixtes, en raison de l'impossibilité de

réaliser des mélanges parfaits. Mais les apatites en présence sont alors elles-mêmes des mixtes n'ayant que de faibles différences de composition, ce qui explique qu'on obtient la phase unique beaucoup plus rapidement.

Nos expériences apportent une confirmation directe aux travaux de Nacken (2) qui avait montré la variation linéaire de l'indice de réfraction d'apatites de synthèse en fonction de leur teneur respective en fluor et en chlore.

Les valeurs des paramètres cristallins trouvés sur nos échantillons de fluorapatite et d'hydroxyapatite sont voisines des résultats de Náray Szabó (6), Mehmel (7), Hendriks Jefferson et Mosley (10), Brasseur et Dallemagne (11), Wyart et Tournay (12).

Au contraire, pour la chlorapatite, nos valeurs sont différentes, et celles qui avaient été proposées correspondaient sans doute à des cristaux mixtes chlor-hydroxy.

La thermopesée complète remarquablement la radiocristallographie pour l'étude de l'hydroxyapatite pure ou plus ou moins substituée par le fluor. Elle permet des déterminations qualitatives et quantitatives sensibles et rapides.

Il sera notamment intéressant d'appliquer cette méthode à l'étude des cristaux d'apatites naturelles pour y rechercher de petites quantités d'ions oxhydriles, ainsi qu'aux échantillons dits « oxyapatites » pour contrôler leur composition.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Sainte-Claire Deville et Caron. — *C. R.*, 1858, **47**, 985 ; Ditte. *C. R.*, 1884, **99**, 792.
(2) Nacken. — *Zentralblat Miner.*, 1912, 549.
(3) Wallaeys et Chaudron. — *C. R.*, 1950, **230**, 1867-1869.
(4) Wallaeys et Chaudron. — *C. R.*, 1950, **231**, 355-357.
(5) Clifford Frondel. — *Amer. Miner.*, 1941, **26**, 145-152.
(6) Nàray Szabo. — *Z. Krist.*, 1930, **75**, 323.
(7) Mehmel. — *Z. für Physik. Chem.*, 1932, **15**, 224.
(8) Sanfourche. — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 957.
(9) Willard et Winter. — *Ind. Eng. Chem. Anal.*, Ed. 1933, **5**, 9-10 ; voir aussi Rinck. *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **56**, 305.
(10) Hendriks, Jefferson et Mosley. — *Zeits. Krist.*, 1931, **81**, 352.
(11) Brasseur et Dallemagne. — *Colloque International des Réactions dans l'état solide*, 1948.
(12) Wyart et Tournay. — *Revue Stomatologie*, 1949, 656.

CHAPITRE II

ANALOGIES ET DIFFÉRENCES ENTRE LE PHOSPHATE TRICALCIQUE PRÉCIPITÉ ET L'HYDROXYAPATITE PRÉCIPITÉE, OBTENUS PAR VOIE HUMIDE

De nombreuses recherches ont été effectuées sur le phosphate tricalcique précipité. Les contradictions entre les auteurs sont très nombreuses, ce qui montre bien les difficultés que l'on peut rencontrer dans l'étude de ce sujet. Il est impossible de se faire une opinion, car les conclusions varient suivant les méthodes de préparation.

Toutefois, d'une manière générale, il est admis que l'hydroxyapatite est le seul phosphate stable en suspension alcaline, et cette hydroxyapatite serait le terme de la saturation de l'acide phosphorique par la chaux, étudiée notamment par Jolibois (1) et ses élèves Maze Sencier (2) et Fouretier (3).

Nous avons pensé que nos nouvelles méthodes de rayons X devaient nous permettre l'identification de ces phases. Nous avons étudié deux phosphates l'un de composition $P_2O_5/3CaO$ que nous appelons « phosphate tricalcique précipité » ou hydraté, obtenu par double décomposition, l'autre correspondant à $P_2O_5/3{,}33CaO$ ou « hydroxyapatite précipitée » obtenue par neutralisation de l'acide phosphorique par la chaux.

Enfin, nous avons comparé aux deux préparations précédentes les produits obtenus en saturant de l'acide phosphorique par de la chaux à l'abri de l'air.

Première partie. — Le phosphate tricalcique précipité.

Préparation. — Nous nous sommes adressé pour nos premières préparations à la méthode de double décomposition entre le phosphate disodique et le chlorure de calcium en milieu ammoniacal en utilisant les indications suivantes fournies par le Codex (4).

On prépare deux solutions :

Solution A. — 70 g. $Cl_2Ca, 6H_2O$ sont dissous dans 250 cm^3 d'eau additionnée de 20 g. d'ammoniaque $d = 0{,}931$.

Solution B. — 100 g. PO_4HNa_2 dans 1 000 cm^3 d'eau + 5 g. ammoniaque. Cette solution est portée à l'ébullition.

On verse la solution B bouillante dans la solution A.

La composition du produit obtenu est assez voisine de celle du phosphate tricalcique ($P_2O_5/CaO = 1/3$) mais avec une teneur en calcium presque toujours trop élevée.

Nous avons alors étudié l'influence des différents facteurs de la réaction. Ceci a permis de définir deux conditions permettant d'obtenir le phosphate tricalcique pur.

a) Les solutions doivent être effectuées avec de l'eau distillée dégazée.

b) On doit opérer à la température ordinaire, car le phosphate tricalcique précipité s'hydrolyse à chaud.

— Le précipité se présente sous un aspect gélatineux. On le lave à l'eau distillée dégazée jusqu'à absence d'ions chlore dans les eaux de lavage. On le recueille sur filtre et on le sèche soit à l'étuve à 70° C, soit dans un dessiccateur à froid. Au cours du séchage, le gâteau de produit diminue de volume dans le rapport de 4 à 1, donnant finalement une masse compacte, cassante, à éclat vitreux.

Diagramme X. — Le diagramme de rayons X du tricalcique précipité présente des raies larges noyées dans un fond continu intense (fig. 6, planche III).

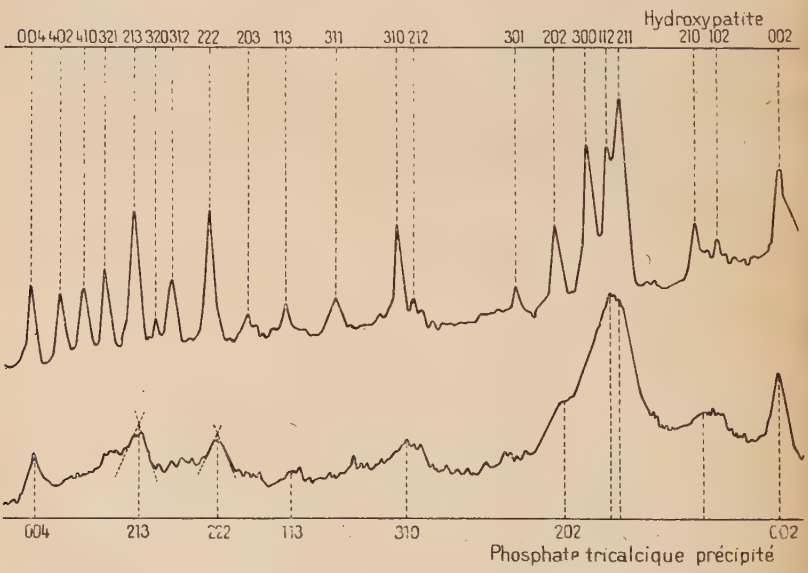


Fig. 7. — Photométrie des diagrammes X du tricalcique précipité et de l'hydroxyapatite.

Nous avons essayé d'améliorer l'état de cristallisation du produit en le maintenant à différentes températures : 300°, 400° ou 500°, cela n'apporte aucun changement à l'aspect du diagramme.

La figure 7 montre l'enregistrement photométrique du dia-

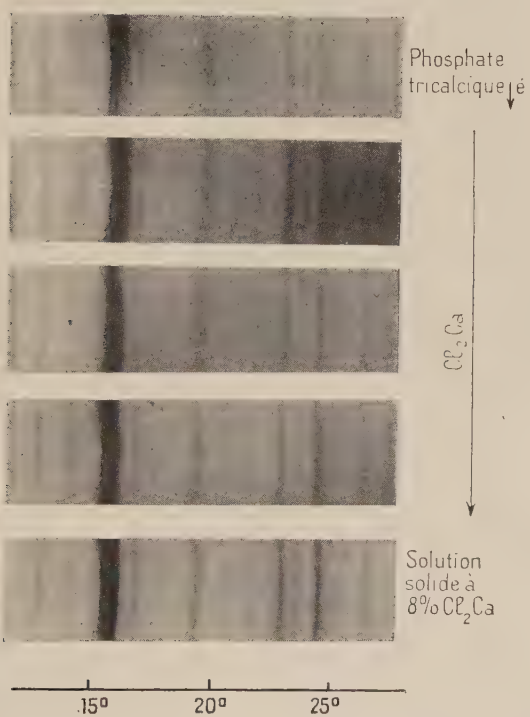


Fig. 6. — Diagrammes X des solutions solides obtenues à 500° C par action de quantités croissantes de chlorure de calcium sur le tricalcique précipité.

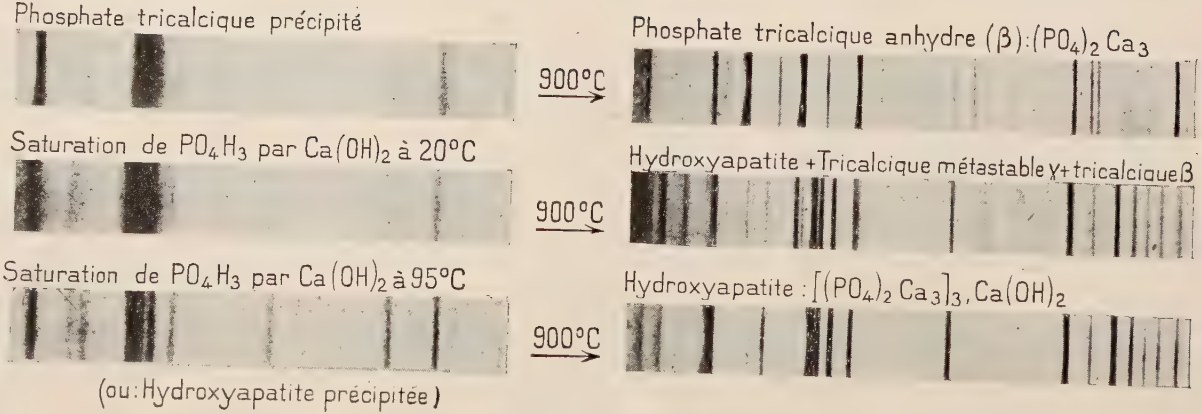

Phosphate tricalcique précipité
900°C
Phosphate tricalcique anhydre (β): $(PO_4)_2Ca_3$
Saturation de PO_4H_3 par $Ca(OH)_2$ à 20°C
900°C
Hydroxyapatite + Tricalcique métastable γ + tricalcique β
Saturation de PO_4H_3 par $Ca(OH)_2$ à 95°C
900°C
Hydroxyapatite : $[(PO_4)_2Ca_3]_3, Ca(OH)_2$
(ou: Hydroxyapatite précipitée)

Fig. 13.

gramme X du phosphate tricalcique précipité comparé à l'enregistrement d'un cliché d'hydroxyapatite.

On peut identifier facilement sur l'enregistrement du phosphate tricalcique précipité les raies 004, 213, 222, 310, 202, le groupe 300, 112, 211 et enfin la raie 002. Au contraire, les raies 402, 410, 321, 312, 301, etc. sont très peu visibles; on remarquera qu'il s'agit de raies dont la notation fait surtout intervenir le paramètre de la base a.

Un fait essentiel est la finesse et l'intensité des raies 002 et 004, qui sont presque équivalentes à leurs homologues de l'hydroxyapatite.

Le phosphate tricalcique précipité a donc bien le diagramme d'une apatite mais sa structure n'est pas tout à fait identique à celle des échantillons que nous avons rencontrés jusqu'à présent; les plans en zone avec l'axe c sont beaucoup plus désorientés que les plans parallèles à la base, ce qui montre que ce réseau cristallin est soit hexagonal lamellaire, soit orthorhombique pseudo-hexagonal.

En opérant avec des pellicules à grain très fin nous avons pu réussir à pointer correctement les maxima et à mesurer de façon assez reproductible les paramètres a et c, en supposant la maille hexagonale vraie.

Nous avons obtenu en moyenne :

$$a = 9{,}44 \pm 0{,}01 \text{ Å} \qquad c = 6{,}860 \pm 0{,}005 \text{ Å}.$$

Si l'on compare ces résultats avec ceux des mesures effectuées sur l'hydroxyapatite de 900° : ($a = 9{,}403 \pm 0{,}001$; $c = 6{,}866 \pm 0{,}001$), on voit que le paramètre a est sensiblement différent, tandis que le paramètre c est du même ordre.

Etude de la transformation phosphate tricalcique précipité-phosphate tricalcique anhydre. — Si l'on chauffe le tricalcique précipité au-dessus de 800°, on obtient le phosphate tricalcique anhydre $(PO_4)_2Ca_3$, dont le diagramme est caractéristique (fig. 13, planche IV). La pesée continue effectuée à la thermobalance de Chèvenard, donne en température croissante la courbe 1 représentée figure 8.

La déshydratation s'effectue en deux temps :

1° Dans le domaine de température s'étendant de l'ambiante à 550° C (partie AB), il se produit une perte de poids en proportion mal définie. Dans différents essais, nous avons obtenu : 6 o/o, 8 o/o ou 10 o/o. Cette quantité varie suivant la température de séchage et en fonction du degré hygrométrique de l'air, qui agit sur le produit pendant les manipulations. L'absence d'anomalie à 100° montre qu'il n'y a pas d'eau de mouillage.

D'autre part, on constate qu'à toute température inférieure à 55o° correspond un pseudo équilibre. La tension de vapeur d'eau tend vers une valeur très petite bien que la déshydratation ne soit pas ter-

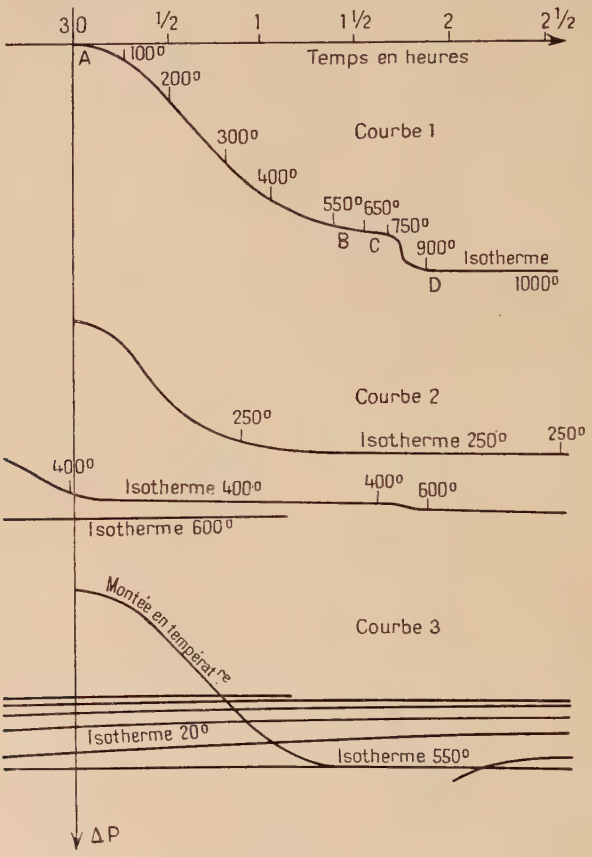


Fig. 8.

La courbe 1 représente une pesée continue en température croissante sur le tricalcique précipité.

La courbe 2 montré les pseudo-équilibres obtenus à différentes températures inférieures à 625° C.

La courbe 3 montre que le tricalcique précipité reprend à froid dans l'air l'eau qu'il a perdue au-dessous de 625° C.

minée. Nous présentons sur la courbe 2 la série d'équilibres obtenus à 250°, 400°, 600°. Enfin la courbe 3 montre que ce départ d'eau est réversible, car après retour brutal à température ordinaire (lorsqu'on

relève le four), le produit malgré un chauffage prolongé à 550° C se réhydrate spontanément.

En conclusion, il ne s'agit pas d'une décomposition d'hydrate défini ; on retrouve au contraire les caractéristiques d'un phénomène d'adsorption.

Il était intéressant de se rendre compte de l'incidence de ce phénomène sur le diagramme du produit.

Les chambres de rayons X avec chauffage de l'échantillon existant actuellement ont un pouvoir de résolution trop faible pour être utilisables avec un produit aussi mal cristallisé que le phosphate tricalcique précipité. Pour pouvoir suivre l'évolution éventuelle du diagramme en utilisant le montage ordinaire du monochromateur, nous avons trempé dans l'air le produit ayant séjourné à 550° et nous avons protégé la préparation contre l'humidité de l'atmosphère par une pellicule de collodion. L'opération était effectuée en moins de 2 minutes.

Nous avons renouvelé l'expérience à partir de 400°, 300°, 150°. Dans tous les cas, le diagramme est rigoureusement identique à celui du tricalcique précipité initial.

2° Après un court palier BC s'amorce un peu au-dessus de 600° C une deuxième déshydratation CD en proportion définie égale à 0,96 o/o, qui présente des caractères très différents. Elle est irréversible et surtout, elle s'accompagne de la transformation structurale qui fait apparaître le phosphate tricalcique anhydre (fig. 13, planche IV). Si on refroidit brusquement l'échantillon avant la fin de cette perte de poids, on obtient un mélange des deux phases.

On peut écrire la réaction :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3,\ 1/2\ H_2O \xrightarrow{t^\circ \geq 625^\circ} 3(PO_4)_2Ca_3 + 1/2\ H_2O\uparrow$$

ou : tricalcique $\alpha \rightarrow$ tricalcique β.

dont la vitesse apparente maximum se situe sur la courbe vers 800° C.

Nous écrirons donc le phosphate tricalcique précipité :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3\ 1/2\ H_2O,\ Aq.$$

Remarque. — Les pertes de poids o/o ont toujours été calculées sur nos courbes par rapport au poids final de $(PO_4)_2Ca_3$ anhydre.

Action de F_2Ca, $Ca(OH)_2$, Cl_2Ca par voie sèche sur le phosphate tricalcique précipité. — 1° *Action de* F_2Ca. — Nous avons vu comment le F_2Ca pouvait se combiner au phosphate tricalcique anhydre pour former la fluorapatite. Si l'on soumet à l'action de la température le tricalcique précipité, en présence de F_2Ca en excès, on constate la transformation progressive du diagramme. Les raies deviennent plus fines, et le fond continu disparaît peu à peu. Puis

vers 500°, le diagramme devient tout à fait identique à celui de la fluorapatite de la figure 1, p. 811).

Si l'on suit la réaction à la thermobalance, on constate en température croissante la disparition totale du crochet correspondant au semi-hydrate (fig. 9, courbe 2). La formation de la fluorapatite n'est marquée par aucun changement de pente.

On peut conclure que la réaction est progressive et qu'elle débute à une température relativement basse, mais ce début n'est mis en évidence ni par cette méthode ni d'ailleurs par l'analyse thermique

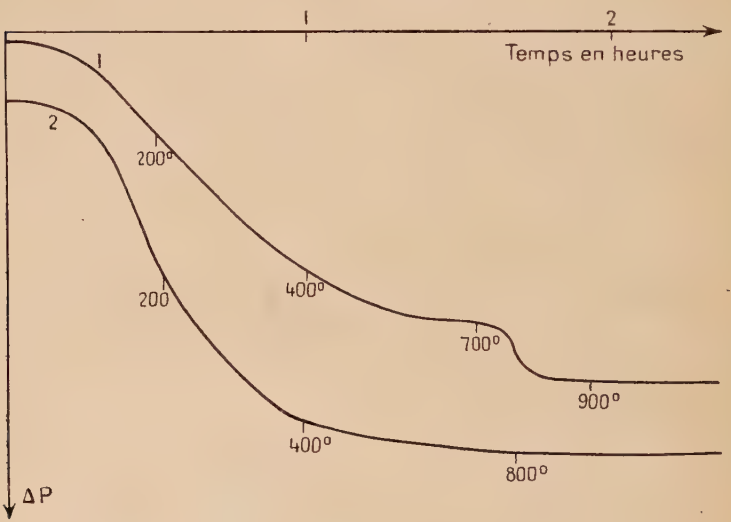


Fig. 9. — Enregistrements de pesées continues en température croissante.

Courbe 1 : phosphate tricalcique précipité.
Courbe 2 : mélange de phosphate tricalcique précipité et de fluorure de calcium.

différentielle ou par la dilatométrie différentielle que nous avons également essayées.

2° *Action de* $Ca(OH)_2$. — Du phosphate tricalcique hydraté et de la chaux mélangés au mortier ont été traités en température croissante à la thermobalance.

Les courbes révèlent à 350° C la déshydratation de $Ca(OH)_2$, puis à 625° C la déshydratation du phosphate tricalcique hydraté. Le diagramme de rayons X montre qu'on obtient du phosphate tricalcique anhydre avec très peu d'hydroxyapatite.

En prolongeant le traitement thermique vers 850° C, la proportion d'hydroxyapatite s'accroît peu à peu et la thermobalance révèle en

outre une lente augmentation de poids. C'est la vapeur d'eau qui réagit sur le mélange 3 $(PO_4)_2Ca_3$ — CaO, d'après la réaction que nous avons étudiée dans le premier chapitre (p. 812).

3° *Action de* Cl_2Ca. — Le cliché de rayons X de la chlorapatite se distinguant très nettement de celui du phosphate tricalcique précipité, l'on pouvait supposer que la réaction du Cl_2Ca sur le tricalcique hydraté se traduirait par une déformation de réseau bien visible sur le diagramme de celui-ci, contrairement à ce qui se passe avec le fluorure de calcium ou avec la chaux.

Les essais ont été effectués par voie sèche, dans le domaine de température où le phosphate tricalcique hydraté est stable c'est-à-dire nettement au-dessous du point de transformation $\alpha \rightarrow \xi$ de 625° C. Nous avons choisi la limite de 500° C, température à laquelle le phosphate tricalcique précipité ne se transforme pas du tout en tricalcique anhydre même si le chauffage est prolongé. En outre, pour éviter autant que possible les phénomènes d'hydrolyse mis en évidence sur les apatites chlorées dans le chapitre précédent, nous avons opéré dans le vide phosphorique.

a) Un excès de chlorure de calcium provoque à 500° une transformation très notable du cliché du tricalcique précipité dont les raies prennent une position intermédiaire entre celui-ci et la chlorapatite.

Les raies sont toujours très diffuses et le fond continu intense.

La quantité de chlorure de calcium combiné est de l'ordre de 3/4 de molécule Cl_2Ca par molécule $[(PO_4)_2Ca_3]_3$, 1/2 H_2O. Elle n'a pu être déterminée avec précision car le lavage du produit provoque non seulement l'élimination du chlorure en excès, mais également un appauvrissement en ions Cl^- dans la maille cristalline, qui se traduit par un déplacement en sens inverse des raies du cliché.

b) Nous avons évité cet inconvénient en chauffant à 500° C le tricalcique hydraté avec différentes quantités de chlorure de calcium, inférieures à la quantité limite indiquée par l'expérience précédente. La figure 6, planche III, montre les diagrammes obtenus dans ces conditions avec 1/8, 1/4, 1/2 et 2/3 de molécule de chlorure de calcium par molécule de tricalcique précipité $[(PO_4)_2Ca_3]_3$ 1/2 H_2O, Aq.

Malgré la faible netteté des raies, on voit que celles-ci se déplacent à partir du phosphate tricalcique précipité au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en Cl_2Ca, d'une façon tout à fait comparable à ce que nous avions observé pour les mixtes fluoro-chlorés. Le phénomène est particulièrement net sur le triplet le plus intense dans lequel la raie 112 s'écarte progressivement de 211 pour se rapprocher de 300 (cf. fig. 3). Nous avons mesuré la variation des paramètres sur les enregistrements photométriques et nous indiquons dans le tableau IV les résultats moyens obtenus.

Tableau IV

	a	c
Tricalcique précipité (0 molécule Cl_2Ca). .	9,44	6,86
(1/8 » Cl_2Ca). .	9,42	6,855
(1/4 » Cl_2Ca). .	9,50	6,845
(1/2 » Cl_2Ca). .	9,50	6,83
(2/3 » Cl_2Ca). .	9,53	6,805

c) Enfin, si l'on chauffe le phosphate tricalcique précipité avec un excès de chlorure de calcium à différentes températures inférieures à 500° C, la transformation du diagramme du phosphate tricalcique précipité est proportionnelle à la température. Nous n'avons pas pu doser les quantités de chlore combiné, car toutes ces solutions solides, comme celle de 500° C, subissent une perte de chlore par lavage. Mais il a été possible d'apprécier leur composition en comparant leur diagramme à la série préparée systématiquement à 500°.

Nous avons constaté ainsi pour les températures suivantes :

100° C : $\sim$ 1/8 Cl_2Ca
350° C : 1/4 $<$ Cl_2Ca $<$ 1/2 molécule
550° C : $\sim$ 3/4 Cl_2Ca.

Ceci montre qu'à chaque température comprise entre 100° C et 550° C correspond une solution solide limite.

Si l'on soumet rapidement ces composés mixtes à une calcination au-dessus de la température de transformation, ils se transforment en donnant un mélange de phosphate tricalcique anhydre et de chlorapatite suivant la réaction :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3,\ x Cl_2Ca,\ n H_2O \rightarrow x[(PO_4)_2Ca_3]_3Cl_2Ca + 3(1-x)(PO_4)_2Ca_3 + n H_2O\uparrow.$$

En effectuant cette calcination dans le vide phosphorique, nous avons obtenu de la chlorapatite pure ou très peu substituée (*).

Il était intéressant de comparer à la thermobalance le comportement de ces produits avec celui du phosphate tricalcique précipité.

(*) Au contraire, si l'on opère dans l'air, on obtient toujours par le jeu de l'hydrolyse une apatite mixte chloro-hydroxylée renfermant des ions oxhydriles en quantité plus ou moins grande.

Sur la figure 10, on voit que la perte de poids correspondant à la transformation tricalcique précipité-tricalcique anhydre est réduite pour les solutions solides, proportionnellement à la teneur en chlorure de calcium.

Si x est la teneur moléculaire en chlorure de calcium on a :

$$\left|\Delta p\right|_{700^\circ}^{900^\circ} = \frac{\text{mol } H_2O}{2}(1-x).$$

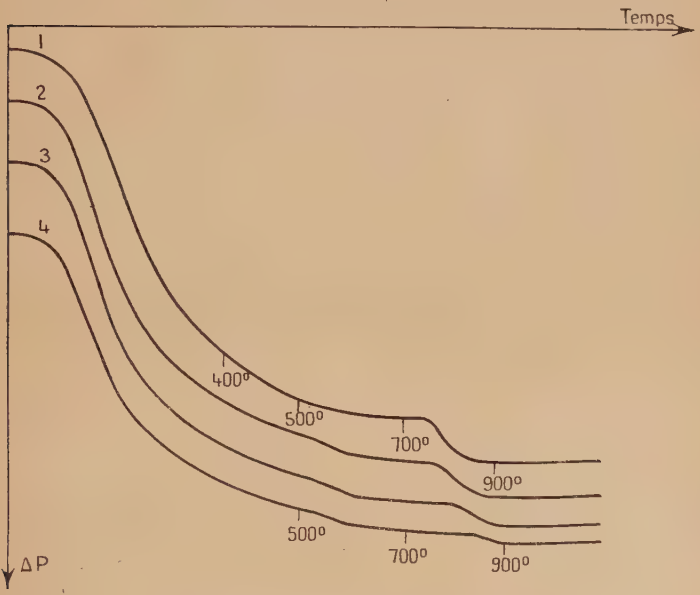


Fig. 10. — Courbes de pesée continue en température croissante.

1. Tricalcique précipité $[(PO_4)_2Ca_3]_3$ 1/2 H_2O, Aq.
2. Solution solide $[(PO_4)_2Ca_3]_3nH_2O$ — 1/4 Cl_2Ca, obtenue à 350°.
3. Solution solide $[(PO_4)_3Ca_3]_3nH_2O$ — 1/2 Cl_2Ca, obtenue à 450°.
4. Solution solide $[(PO_4)_2Ca_3]_3nH_2O$ — 2/3 Cl_2Ca, obtenue à 500°.

Remarque. — On pouvait penser tout d'abord que le chlorure de calcium entrant en solution solide se substituait à l'eau de constitution du tricalcique précipité. Mais il apparaît sur les courbes de pesée continue un changement de pente vers 550°, qui n'existe pas dans le cas du phosphate tricalcique précipité et qui se retrouve aussi bien sur les mixtes préparés à 150° ou 350° que sur ceux que nous avons préparé à 500°.

Nous avons essayé d'interpréter ce phénomène comme un premier stade de la transformation des solutions solides. En effet, si le chlo-

rure de calcium était en insertion dans la maille du phosphate tricalcique précipité, l'anomalie de 550° C pourrait correspondre à la formation de la chlorapatite, le phosphate tricalcique étant libéré sous sa forme d'apatite, suivant la réaction :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3,\ 1/2\,H_2O,\ xCl_2Ca \xrightarrow{550^\circ C} x[(PO_4)_2Ca_3]_3,\ Cl_2Ca + (1-x)[(PO_4)_2Ca_3]_3,\ 1/2\,H_2O + \frac{x}{2}\,H_2O\nearrow.$$

Ce premier stade serait suivi de la transformation du tricalcique hydraté :

$$(1-x)[(PO_4)_2Ca_3]_3,\ 1/2\,H_2O \xrightarrow{625^\circ C} 3(1-x)(PO_4)_2Ca_3 + \frac{1-x}{2}\,H_2O\nearrow.$$

La mesure montre que la perte de poids entre le changement de pente de 550° et celui de 625° C est proportionnelle à la quantité de chlorure x, mais elle est toujours plus élevée que ne le voudrait la formule proposée. C'est évidemment l'eau d'adsorption qui nous a empêché de trancher ce problème par pesée continue.

L'examen aux rayons X des produits obtenus en isotherme à 600° C n'est pas plus concluant, car malgré les précautions prises, nous n'avons pu empêcher dans ces conditions une hydrolyse sensible provoquant une perte d'ions Cl^-.

En résumé nous pouvons classer le phosphate tricalcique précipité dans la famille des apatites, grâce à son diagramme de diffraction X et à sa faculté de former des solutions solides. La limite supérieure de son domaine de stabilité est de 600° C. à la pression normale.

Observons enfin qu'il n'est pas impossible, étant donné sa composition, que le phosphate tricalcique précipité soit une apatite à réseau lacunaire. Mais, cette hypothèse n'est pas confirmée.

Deuxième partie : L'hydroxyapatite précipitée.

Préparation. — Nous avons signalé dans le chapitre premier page 813, que nous avions obtenu un produit dont la composition CaO/P_2O_5 atteignait 3,33, en saturant rapidement à 100° une solution d'acide phosphorique par la chaux en présence de phénolphtaléine.

Nous avons opéré de la façon suivante :

On dilue à 500 cm³ 7 g. PO_4H_3. On ajoute à froid un lait de chaux fraîchement préparé (exempt de CO^2) en agitant jusqu'à virage de la phénolphtaléine. On chauffe alors la suspension jusqu'à l'ébullition et on termine la saturation à l'eau de chaux de façon à obtenir un virage stable 20 minutes. On filtre et sèche à l'étuve à 80° C.

Le solide est beaucoup plus dense que le tricalcique précipité et son analyse indique une composition très voisine de celle de l'hydroxyapatite mais avec un léger excédent en calcium, de l'ordre de 0,5 o/o. Nous appellerons ce produit l'hydroxyapatite précipitée.

Notons qu'il est important d'opérer une saturation initiale à froid afin d'éviter la formation de bicalcique anhydre. Si l'on néglige cette précaution, on obtient un produit renfermant une quantité notable de bicalcique anhydre que les rayons X mettent d'ailleurs en évidence.

Le diagramme de rayons X de l'hydroxyapatite précipitée ressemble beaucoup à celui de l'hydroxyapatite calcinée (fig. 13, planche IV). Les paramètres mesurés par rapport au ClNa en sont également très voisins. On trouve :

$$a = 9{,}410 \pm 0{,}005 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad c = 6{,}865 \pm 0{,}002 \text{ Å}.$$

Action de la chaleur. — Si l'on soumet l'hydroxyapatite précipitée à la pesée continue en température croissante, on constate une déshydratation *irréversible* s'étalant jusqu'à 800° et atteignant 6 o/o, soit plus de trois molécules d'eau par molécule d'apatite.

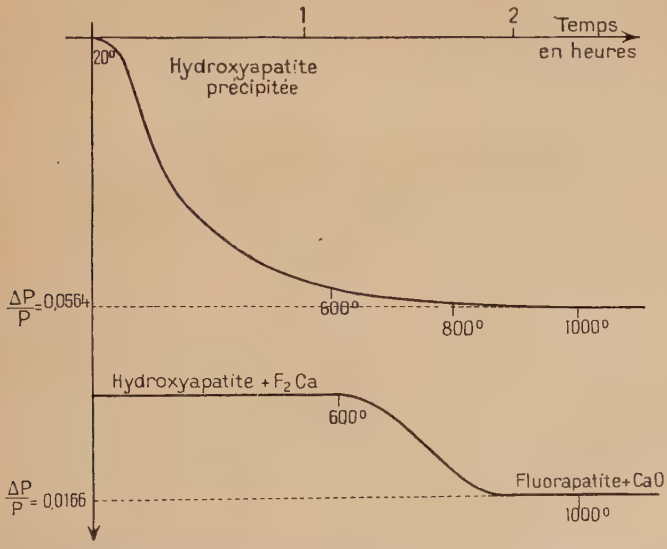


Fig. 11. — Pesées continues en température croissante de l'hydroxyapatite précipitée puis du mélange hydroxyapatite calcinée-fluorure de calcium.

La figure 11 montre que, l'allure de la courbe est très voisine de celle que nous avions obtenue sur un mélange de phosphate tricalcique précipité et de fluorure de calcium (fig. 9 page 828).

On a cru longtemps que l'on obtenait dans ces conditions l'oxyapatite. Cette interprétation était due aux faits suivants :

a) L'analyse chimique classique était pratiquement impuissante à déceler une molécule d'eau représentant moins de 2 o/o de la masse totale, en raison surtout de la grande quantité d'eau adsorbée renfermée par le produit précipité et qui rendait les résultats incohérents.

b) La perte de poids mesurée par pesée discontinue entre les poids constants à 100° C et à 800° C était assez voisine d'une molécule d'eau par molécule d'apatite.

c) Enfin, le fait remarquable que cette déshydratation était irréversible, et l'amélioration très nette du cliché de rayons X par suite de la calcination, semblaient révéler une transformation physico-chimique en oxyapatite.

Nous avons pu démontrer grâce à la réaction de substitution par le fluor qu'une telle transformation ne s'effectue pas au-dessous de 1 000° C, qui est la limite supérieure de température accessible au four équipant la thermobalance Chèvenard.

La deuxième courbe de la figure 11 montre le départ d'une molécule d'eau obtenu en température croissante sur un mélange d'hydroxyapatite calcinée et de fluorure de calcium, et qui correspond à la réaction que nous avons montrée au chapitre premier, page 815 :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3Ca(OH)_2 + F_2Ca \longrightarrow [(PO_4)_2Ca_3]_3F_2Ca + CaO + H_2O.$$

Action de Cl_2Ca. — Dans le vide avec Cl_2Ca en excès, l'hydroxyapatite précipitée donne :

a) A 150° : pas de combinaison.

b) A 250° : hydroxyapatite + une faible quantité, évaluée à 25 o/o, d'un composé mixte cf. sol. sol. tricalc. α-Cl_2Ca.

c) A 350° : *idem*.

d) A 500° : chlorapatite.

Or, après avoir été calcinée à 800° C l'hydroxyapatite ne réagit avec Cl_2Ca que vers 600° C. La substitution est alors totale si le chlorure est en quantité suffisante ou en excès. L'hydroxyapatite précipitée ne se comporte donc vis-à-vis du chlorure de calcium ni comme le tricalcique précipité ni comme l'hydroxyapatite calcinée. Vers 300° C, elle a les propriétés d'un mélange de ces deux produits.

Troisième partie : Etude de la saturation de l'acide phosphorique par la chaux en présence de phénolphtaléine.

Les similitudes existant entre le tricalcique précipité et l'hydroxyapatite précipitée nous ont amené à suivre de près le passage de l'un à l'autre de ces corps.

La nécessité d'obtenir des quantités de produit suffisantes pour faire l'analyse, le diagramme de rayons X et le diagramme de pesée continue, nous a fait renoncer à l'utilisation de solutions diluées dont se servaient notamment Jolibois (1) et ses élèves Maze Sencier (2) et Fouretier (3).

Nous avons préparé environ 3 g. de précipité par litre, et pour avoir agitation incessante et atmosphère absolument exempte de CO_2, nous avons utilisé le dispositif suivant (fig. 12).

Un courant d'azote saturé d'humidité traverse la plaque poreuse d'un vase Pyrex renfermant la solution d'acide phosphorique additionnée de phénolphtaléine; il s'échappe à l'extérieur par l'intermédiaire d'un barboteur.

Une ampoule à décanter contient la chaux en présence d'eau. Dans l'axe de cette ampoule et maintenu par deux bouchons de caoutchouc, un tube de verre convenablement percé permet l'écoulement de la chaux, soit en suspension (au début de la saturation), soit en solution (lorsqu'on approche du virage). Dans ce dernier cas, on laisse simplement déposer le contenu de l'ampoule. Un barboteur à potasse limite le renouvellement de l'air au contact de la réserve de chaux.

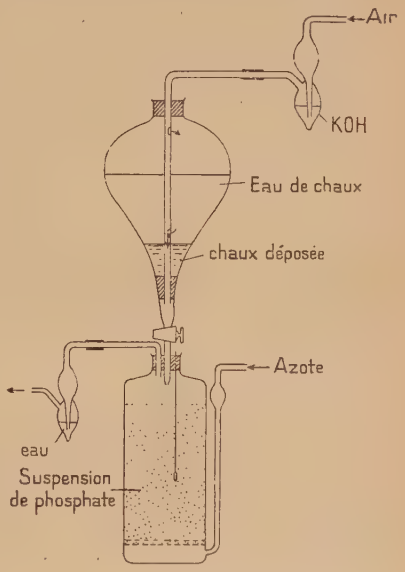


Fig. 12.

1° *En opérant la saturation à température ordinaire*, la coloration de la phtaléine ne devient stable qu'après une centaine d'heures environ. La persistance de la coloration rosée a été alors éprouvée 4 jours. Dans ces conditions, le solide obtenu a un cliché de rayons X très peu différent de celui du phosphate tricalcique précipité comme le montre la figure 13, planche IV. Il y a autant de fond continu et les raies sont aussi larges.

Après calcination vers 900° C, le diagramme révèle un mélange d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique anhydre, ce qui est à rapprocher de ce que nous avions vu pour les mixtes tricalcique précipité-chlorure de calcium.

Mais dans ce cas, le phosphate tricalcique anhydre est obtenu intermédiairement sous sa forme métastable qui est le tricalcique γ,

stable ordinairement au-dessus de 1.200° C. Le diagramme correspondant de la figure 13, planche IV, révèle ce tricalcique γ qui s'est transformé partiellement en tricalcique β. (La transformation γ → β est étudiée p. 839).

A la thermobalance, on obtient en température croissante la courbe 2 figure 14 que nous comparons à la courbe du tricalcique précipité et à celle de l'hydroxyapatite précipitée vers 100° C.

Comme pour les mixtes tricalcique précipité-chlorure de calcium on trouve deux changements de pente : le premier vers 550° C et le deuxième vers 700° C. L'amplitude de la perte de poids de 800° C est

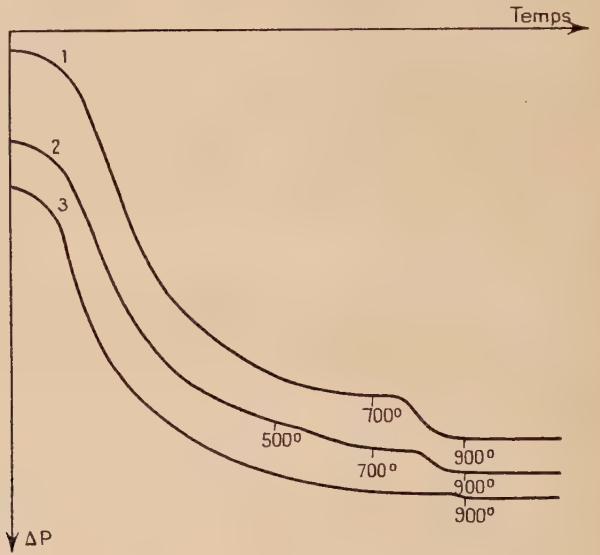


Fig. 14. — Pesées continues en température croissante.

Courbe 1 : Phosphate tricalcique précipité.
Courbe 2 : Produit obtenu par saturation à froid de PO_4H_3 par $Ca(OH)_2$.
Courbe 3 : Produit obtenu par saturation à 95° de PO_4H_3 par $Ca(OH)_2$.

inversement proportionnelle à l'excédent de chaux par rapport à la composition du phosphate tricalcique.

2° *Dans une deuxième série d'essais*, nous avons saturé l'acide phosphorique par la chaux d'abord à froid comme dans le cas précédent (*), puis nous avons élevé la température du vase à réaction à l'aide d'un bain-marie. Au début, le virage disparaît lentement et il ne

(*) Afin d'éviter la formation intermédiaire de bicalcique anhydre qui réagit difficilement avec la chaux.

faut ajouter que quelques gouttes d'eau de chaux. Puis le phénomène s'accélère, surtout vers 60 à 70° C. Nous avons élevé la température jusqu'à 95° C et nous avons ajouté de l'eau de chaux jusqu'à obtenir une teinte rosée, dont nous avons contrôlé la stabilité pendant 1 heure.

Dans ces conditions, le rapport CaO/P_2O_5 du produit atteint 3,5 à 3,6.

La figure 13, planche IV, permet de voir que le diagramme du produit est plus fin que dans les cas précédents.

Par calcination à la thermobalance (courbe 3, fig. 14), on obtient au-dessus de 800° C, l'hydroxyapatite de référence, les raies du diagramme s'affinant sans se déplacer sensiblement (fig. 13).

Critique des résultats.

Par double décomposition en *p*H légèrement alcalin, on obtient du phosphate tricalcique hydraté pur.

En accord avec les travaux de Hendriks, Jefferson et Mosley (5) et de Dallemagne, Brasseur et Melon (6), nous constatons que ce produit a un diagramme de rayons X très voisin de celui des apatites fluorées ou hydroxylées.

Mais la formule $[(PO_4)_2Ca_3]_3, 2H_2O$ proposée par ces auteurs ne correspond pas à nos expériences de thermopesée. Nous avons trouvé en effet une teneur en eau de constitution qui permet d'écrire le tricalcique hydraté $[(PO_4)_2Ca_3]_3\,1/2\,H_2O$ comme nous l'avions déjà prévu (7). Ce corps renferme en outre de l'eau adsorbée dont le départ n'influe pas sur les paramètres cristallographiques.

Enfin, le tricalcique précipité pur se transforme par déshydratation complète au-dessus de 625° C en phosphate tricalcique β également pur.

Ces résultats ne semblent pas compatibles avec l'opinion de Shleede, Schmidt et Kindt (8), Trömel et Möller (9), Bâle, Le Fevre et Hodge (10) qui considèrent le tricalcique précipité comme un mélange d'hydroxyapatite et de bicalcique.

Le produit obtenu, à température ordinaire par saturation à *p*H 8,2 de l'acide phosphorique par la chaux peut être considéré comme une solution solide non stœchiométrique, de composition intermédiaire entre le tricalcique et l'hydroxyapatite. Par calcination vers 800° C il se transforme en donnant un mélange d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique anhydre, celui-ci pouvant être observé sous une forme instable à cette température : le tricalcique anhydre γ.

Enfin, « l'hydroxyapatite précipitée » obtenue par saturation vers 100° C a un diagramme très peu différent de celui de l'hydroxyapatite étudiée au chapitre premier. Nous constatons comme Sanfourche (11)

que sa teneur en calcium peut être sensiblement supérieure à la composition $P_2O_5/3{,}33\ CaO$. Elle retient de l'eau d'adsorption, mais elle perd cette propriété sous l'effet d'un chauffage au rouge. C'est après ce traitement que l'on obtient une hydroxyapatite tout à fait identique à celle que nous avons préparée par réaction dans l'état solide.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Jolibois. — *C. R.*, 1919, **169**, 1161.
(2) Jolibois et Maze-Sencier. — *C. R.*, 1925, **87**, 181.
(3) Fouretier. — *C. R.*, 1937, **205**, 413.
(4) Codex 1884.
Lebeau et Courtois. — *Pharmacie Chimique*, 250.
(5) Hendriks, Jefferson et Moseley. — *Z. Krist*, 1931, **81**, 352.
(6) Dallemagne. — *Thèse Liège*, 1943.
Dallemagne, Brasseur et Melon. — *Colloque état solide*, Paris, 1948.
Dallemagne, Brasseur et Melon. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1949, **31**, n° 2, 425.
(7) Chaudron et Wallaeys. — *Colloque état solide*, Paris, 1948.
(8) Shleede, Schmidt et Kindt. — *Z. Elek.*, 1932, **38**, 633 ;
Voir aussi Rathje. — *Bodenkunde u. Pflanzenernähe*, 1939, **12**, 121.
(9) Trömel et Möller. — *Z. Anorg. u. Allg. Chem.*, 1932, **206**, 227.
(10) Bale, Hodge et Warren. — *Am. J. Rœntgen*, 1934, **32**, 960.
Bale Le Fevre et Hodge. — *Naturw.*, 1936, **24**, 636.
(11) Sanfourche. — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 957 *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **54**, 1215 ; *C. R.*, 1933, **196**, 935.

CHAPITRE III

COMPLÉMENTS

Première partie : Les phases de haute température : tricalcique γ et tétracalcique.

1° Phosphate tricalcique anhydre métastable. — Nous avons signalé page 835 l'apparition d'une nouvelle phase par calcination de certains phosphates précipités.

Cette phase peut être obtenue systématiquement par chauffage vers 1 200° C et trempe du phosphate tricalcique β.

On a :

$$(PO_4)_2Ca_3\beta \rightarrow (PO_4)_2Ca_3\gamma$$
$$t^0 > \text{à } 1\,200^0$$

ce phosphate étant mis en évidence par son diagramme de rayons X (fig. 15, cliché 2).

Par recuit à 800° C dans l'air, cette phase γ subit la transformation inverse. Il s'agit donc d'un changement d'état réversible, la phase β étant stable au-dessous de 1 200° C et γ stable au-dessus.

Fig. 15.

1 : Phosphate tricalcique anhydre (β).
2 : Phosphate tricalcique métastable (γ).
3 : Hydroxyapatite fondue et trempée.
4 : Phosphate tétracalcique.
5 : Hydroxyapatite.

On voit sur la figure que le diagramme 3 obtenu sur l'hydroxyapatite fondue et trempée présente une juxtaposition des raies du tricalcique γ et du tétracalcique.

La vapeur d'eau joue un rôle important dans cette transformation. En effet, en atmosphère tout à fait sèche, la vitesse de transformation, $\gamma \xrightarrow{800°} \beta$, devient très petite. C'est ainsi que nous avons pu obtenir γ à l'état de phase pure en chauffant β au-dessus de 1 200° dans un four à vide en présence de P_2O_5 et en laissant le refroidissement du produit se faire dans le four.

Notons que nous avons préparé également γ par fusion de pyrophosphate de calcium et de chaux en proportions convenables. La technique, déjà utilisée par Mikolas (5), consiste à attaquer au chalu-

meau oxhydrique le mélange aggloméré en bâtonnets. Les gouttelettes fondues subissent un refroidissement rapide dans l'air en tombant dans un grand creuset de nickel. La réaction peut s'écrire :

$$P_2O_7Ca_2 + CaO \xrightarrow[\text{et trempe}]{\text{fusion}} (PO_4)_2Ca_3\gamma.$$

2° Phosphate tétracalcique. — Si l'on augmente la proportion de CaO dans les mélanges de pyrophosphate et de chaux, qu'on soumet à des températures élevées, on voit apparaître à côté du tricalcique γ une deuxième phase (fig. 15, cliché 4), dont la proportion augmente avec le rapport $\frac{Ca}{P}$ jusqu'à disparition de γ pour la composition du phosphate tétracalcique $(PO_4)_2Ca_3$, CaO. Si l'on dépasse cette teneur, la chaux ne se combine plus et l'on obtient des mélanges de tétracalcique et de chaux.

Le phosphate tétracalcique, calciné dans l'air vers 700° C ou 800° C se transforme en un mélange d'apatite et de chaux. Cette apatite calcinée avec F_2Ca libère une molécule d'eau, ce qui montre qu'il s'agit de l'hydroxyapatite (fig. 15, cliché 5). Sous l'influence de l'humidité de l'air, le phosphate tétracalcique subit donc la transformation :

$$3(PO_4)_2Ca_3,\ CaO + H_2O \rightarrow [(PO_4)_2Ca_3]_3Ca(OH)_2 + 2CaO$$

qui est à rapprocher de la réaction de synthèse de l'hydroxyapatite que nous avons mise en évidence au chapitre 1er.

Cette réaction s'opère dès 100° C, lorsqu'on met en suspension le phosphate tétracalcique dans de l'eau bouillante.

Enfin, comme pour le phosphate γ, la transformation en phase plus stable ne s'opère pas en atmosphère sèche.

Deuxième partie : Essais de préparation d'une apatite ayant la formule : $[(PO_4)_2Ca_3]_3CaO$.

On sait combien l'existence d'une oxyapatite de formule $[(PO_4)_2Ca_3]_3$, CaO est controversée.

La plupart des chimistes ont cru la préparer. Hendriks, Jefferson et Mosley (1) tout d'abord ont interprété l'hydroxyapatite calcinée comme une oxyapatite. Nous avons vu sur quelles différences de propriétés ils avaient pu se baser pour croire à une transformation. Brédig Frank et Fuldner (2) ont d'abord signalé l'oxyapatite, puis à la suite d'une controverse avec Trömmel (3), modifièrent leur diagramme de phase du système $(PO_4)_2Ca_3$ — CaO (4) et émirent la thèse suivant laquelle l'oxyapatite ne se présenterait pas pure mais sous forme de solutions solides du type $[(PO_4)_2Ca_3]_3,Ca(X_{2m}O_n)$, n étant au plus égal à 0,7 et $m = 1 - n$. X = F, Cl ou (OH).

Au contraire, Trömmel (3) et presque tous les cristallographes s'opposent au concept de l'oxyapatite.

Le déplacement des ions hydroxylés par le fluor nous ayant apporté un moyen simple et sûr d'identifier l'hydroxyapatite et devant permettre de reconnaître l'oxyapatite dans l'hypothèse où celle-ci aurait une structure tout à fait semblable, nous avons essayé de résoudre ce problème.

a) Tout d'abord, nous avons contrôlé soigneusement l'action de la chaux sur le phosphate tricalcique anhydre.

Si l'on chauffe dans l'air vers 850° un tel mélange en proportions convenables, on constate au bout d'un temps assez long la formation d'apatite. En moyenne, nous avons observé nettement la phase apatite après 50 heures de chauffage. La réaction de substitution par le fluorure de calcium nous montre ici encore qu'il s'agit d'hydroxyapatite. Il s'était donc produit :

$$3(PO_4)_2Ca_3 + CaO + H_2O_{vap} \xrightarrow{850^\circ} [(PO_4)_2Ca_3]_3, Ca(OH)_2$$

Nous avons montré au chapitre Ier comment on pouvait accélérer cette réaction en envoyant un courant de vapeur dans le four. Si au contraire, on opère dans le vide phosphorique ou dans un gaz inerte tel que l'azote desséché, la chaux anhydre ne réagit pas sur le tricalcique anhydre β.

b) Nous avons alors essayé de préparer l'oxyapatite hypothétique en passant intermédiairement par les phases de haute température.

Un mélange en proportions convenables de tricalcique β et de CaO a été fondu au chalumeau et trempé. Le diagramme de rayons X montre un mélange de phases où l'on distingue du phosphate γ, du tétracalcique et de l'apatite. Le chalumeau oxhydrique mettant nos produits dans une atmosphère très riche en vapeur d'eau, nous pouvions le rendre responsable de la présence d'apatite dans le mélange.

Pour nous mettre à l'abri de ce facteur, nous avons réalisé les traitements dans le vide phosphorique et pour ne pas être gêné par les considérations d'homogénéité, nous sommes partis directement de l'hydroxyapatite.

L'hydroxyapatite était disposée dans une nacelle de platine au milieu d'une résistance en graphite de forme hélicoïdale. Une cloche en acier, refroidie par un courant d'eau venait coiffer l'ensemble et le vide était réalisé par une trompe à mercure en série avec une pompe à palettes. Des nacelles de P_2O_5, placées dans les parties froides de la cloche facilitaient l'évacuation de la vapeur d'eau provenant de la décomposition de l'hydroxyapatite. Après un chauffage vers 1 600°, d'une dizaine de minutes, nous laissions le produit se refroidir dans le four.

On obtient ainsi un mélange de phosphate tricalcique γ et de phosphate tétracalcique (fig. 15, cliché 3).

Nous avons alors chauffé ce produit en atmosphère anhydre dans le but d'obtenir la phase stable à 850° C, mais en l'absence de vapeur d'eau, les traitements thermiques aux environs de 800 à 1 000° sont sans effet sur le mélange de phases métastables.

Dans l'air et plus rapidement dans un courant de vapeur d'eau, il se reforme l'hydroxyapatite. On a donc :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3, Ca(OH_2) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2(PO_4)_2Ca_3 + (PO_4)_2Ca_3, CaO + H_2O$$

La réaction s'opère dans le sens 1 vers 1 500° C et dans le sens 2 dès 800°, en présence de vapeur d'eau.

On voit qu'on ne rencontre pas l'oxyapatite dans les différents essais que nous avons effectués.

Troisième partie : Préparation de la bromapatite et de l'iodapatite.

I. Bromapatite. — Le bromure de calcium s'hydrolyse encore plus facilement que le chlorure de calcium.

Dans un premier essai de synthèse, où nous traitions un mélange de phosphate tricalcique et de bromure de calcium par la chaleur à

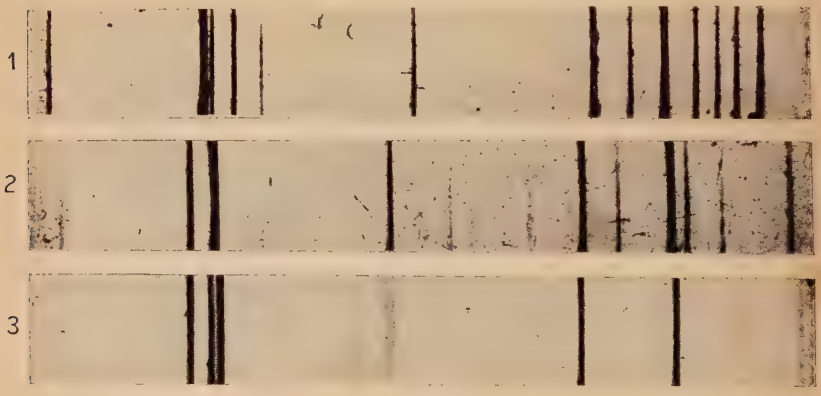


Fig. 16.

Cliché 1, fluorapatite.
Cliché 2, chlorapatite.
Cliché 3, bromapatite.

800° C dans l'air, nous avons obtenu une apatite sans trace de brome qui était simplement l'hydroxyapatite.

Nous avons reproduit nos essais dans un gaz inerte desséché ou dans le vide phosphorique, et, dans ces conditions, on observe une nouvelle phase dont le diagramme est représenté figure 16, et qui correspond à $[(PO_4)_2Ca_3]_3Br_2Ca$.

On voit par comparaison avec la fluorapatite et la chlorapatite que la déformation du réseau à partir de la fluorapatite par l'ion Br^- s'effectue dans le même sens mais de façon plus accusée que celle qui est due aux ions Cl^-.

On trouve les paramètres cristallographiques suivants :

$$a = 9{,}695 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c = 6{,}745 \text{ Å}.$$

Comme dans le cas de la chlorapatite, il peut se former une nouvelle phase lorsque le bromure de calcium est en excès, probablement $(PO_4)_2Ca_3$, Br_2Ca.

II. Apatite iodée. — Nous avons envisagé la préparation d'apatite iodée, sans avoir pu mettre en évidence jusqu'à présent une telle phase. Nous comptons poursuivre nos essais dans cette voie.

Quatrième partie : Solubilités citrate et citrique.

Disposant d'échantillons d'apatites synthétiques bien identifiés et bien purs, nous les avons soumis aux essais qui permettent de définir la valeur des engrais.

Essais de solubilité dans le citrate alcalin. — Les essais effectués d'après les normes officielles françaises (6) nous ont donné les résultats suivants exprimés en P_2O_5 soluble pour cent.

La fluorapatite, la chlorapatite et l'hydroxyapatite obtenues par traitement au rouge sont insolubles.

Le phosphate tricalcique précipité à froid est soluble à 7 o/o.

L'hydroxyapatite précipitée à 100° est soluble à 2 o/o seulement.

Le phosphate précipité à partir de PO_4H_3 et de $Ca(OH)_2$ en équilibre à température ordinaire et dont la composition est intermédiaire entre le phosphate tricalcique et l'hydroxyapatite a une solubilité également intermédiaire : 5 o/o.

Enfin, le phosphate tricalcique anhydre est très soluble : on obtient dans un premier essai 70 o/o de P_2O_5 soluble, puis en rebroyant plusieurs fois l'insoluble avec du citrate neuf, on tend vers 100 o/o.

On retrouve donc ici l'influence de la dimension des grains que Delabre (7) avait observée à propos du bicalcique anhydre.

Solubilité dans l'acide citrique. — Nous avons fait une série d'essais qualitatifs « en tout ou rien » de la façon suivante :

1 à 2 dg. de produit étaient agités une dizaine de minutes avec 10 cm^3 d'une solution d'acide citrique à 200 g./litre. On filtrait et on versait dans le filtrat une solution d'oxalate d'ammonium. En cas de solubilité, on obtenait un précipité. Les corps très solubles se dissolvaient complètement par le traitement à l'acide citrique.

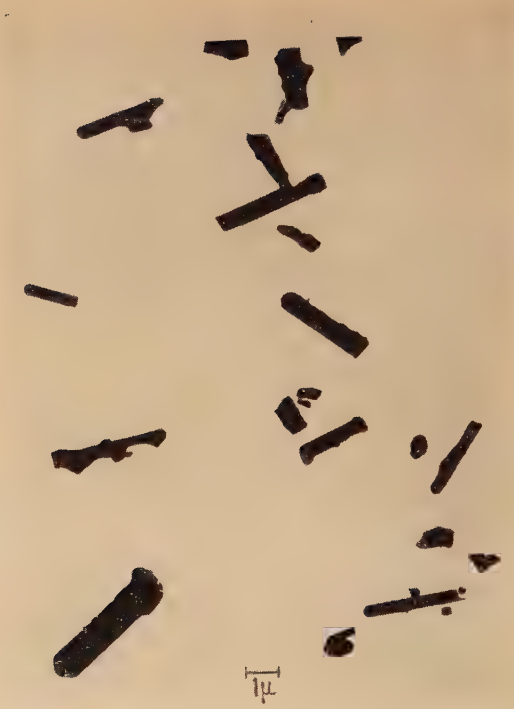


Fig. 17. — Fluorapatite obtenue par action à 550° du fluorure de calcium sur le phosphate tricalcique précipité.

Fig. 18. — Chlorapatite obtenue par calcination de chlorure de calcium avec du phosphate tricalcique anhydre.

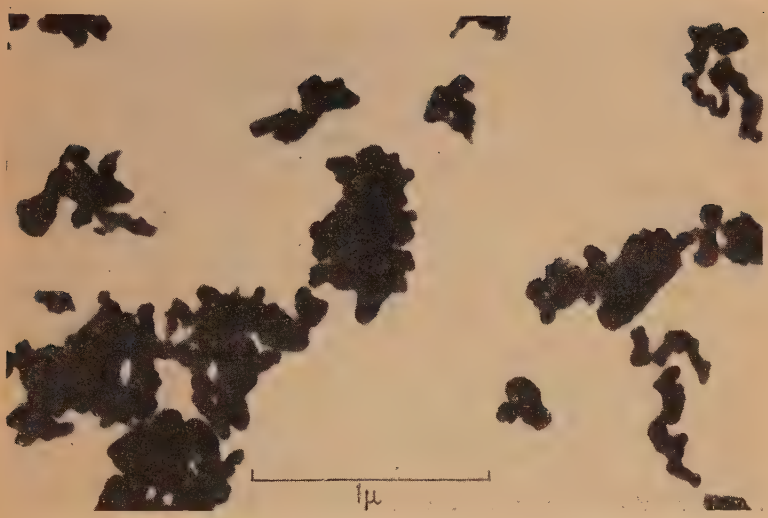


Fig. 19 — Hydroxyapatite obtenue par calcination d'hydroxyapatite précipitée.

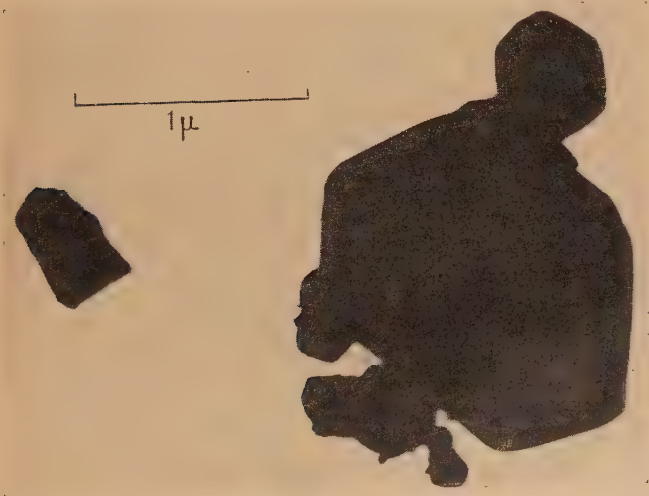


Fig. 20 — Bromapatite obtenue par calcination de bromure de calcium avec du phosphate tricalcique anhydre.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

— Le phosphate tricalcique précipité et le phosphate tricalcique anhydre sont totalement solubles. L'hydroxyapatite précipitée et l'hydroxyapatite calcinée sont totalement solubles. La chlorapatite est totalement soluble.

— La fluorapatite formée à 550° est partiellement soluble, mais devient complètement insoluble après quelques heures de chauffage à 800° C.

En résumé, seule parmi les apatites étudiées, la fluorapatite est insoluble dans l'acide citrique, mais seulement après chauffage au-dessus de 700° C.

Signalons que G. Montel, dans des travaux non publiés, effectués à Vitry, a montré de son côté que des apatites fluorées obtenues par précipitation étaient également solubles dans l'acide citrique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Hendriks Jefferson et Mosley. — *Z. Krist.*, 1931, **81**, 352 ; Hendriks Hill Jacob et Jefferson. — *Ind. Eng. Chem.*, 1931, **23**, n° 12, p. 1413 ; voir aussi : Mac Intyre Palmer et Marshall. — *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 164-169.
(2) Brédig Franck et Fuldner. — *Z. Elecktrochem.*, 1932, **38**, 158.
(3) Trömmel. — *Z. Physik. Chem.*, 1932, **158**, 422.
(4) Brédig Franck et Fuldner. — *Z. Elektrochem.*, 1933, **39**, 959.
(5) Mikolas. — *Thèse Lille*, 1940.
(6) *Journal Officiel de la République Française*, 30 août 1934, p. 8999.
(7) Delabre. — *Thèse Lille*, 1941.

CONCLUSIONS

1° Les différentes apatites phospho-calciques de formule générale $[(PO_4)_2Ca_3]_3$, X_2Ca, que nous avons préparées par réactions dans l'état solide, peuvent être facilement identifiées par l'analyse radiocristallographique, grâce au rayonnement monochromatique focalisé, dont le grand pouvoir séparateur permet d'effectuer des mesures précises sur les paramètres cristallins.

2° A partir du phosphate tricalcique anhydre, la réaction de synthèse des apatites dans l'état solide peut s'écrire :

$$3(PO_4)_2Ca_3 + X_2Ca \rightarrow [(PO_4)_2Ca_3]_3, X_2Ca.$$

Le fluorure de calcium se combine dès 550° C en donnant la fluorapatite.

Pour les apatites hydroxylées et chlorées, la vapeur d'eau joue un rôle essentiel : elle permet la combinaison de la chaux en formant l'hydroxyapatite vers 850° C suivant la réaction :

$$3(PO_4)_2Ca_3 + CaO + H_2O \rightarrow [(PO_4)_2Ca_3]_3, Ca(OH)_2.$$

Elle hydrolyse la chlorapatite en la transformant progressivement en hydroxyapatite. C'est en opérant en milieu tout à fait anhydre, à l'abri de l'air, que nous avons pu préparer la chlorapatite pure dont les paramètres sont très différents de ceux de l'hydroxyapatite. Cette différence est plus grande que ne le laissaient prévoir les travaux antérieurs.

3° Les ions qui différencient ces apatites jouissent d'une mobilité remarquable, donnant lieu à des réactions de substitution. A partir de 600 °C, l'ion Cl^- déplace l'ion OH^- et tous deux sont déplacés par l'ion F^-.

La substitution de l'ion OH^- de l'hydroxyapatite par le fluor présente un intérêt particulier, car elle permet un dosage commode des ions OH^- par la perte de poids qui résulte de la réaction :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3Ca(OH)_2 + F_2Ca \xrightarrow{650^\circ C} [(PO_4)_2Ca_3]_3F_2Ca + CaO + H_2O\uparrow.$$

Les ions F^-, OH^- et Cl^- peuvent coexister dans le réseau cristallin de l'apatite et les solutions solides se forment par synthèse, par substitution partielle ou à partir des apatites élémentaires. La mesure des déformations de la maille en fonction de la composition dans les trois systèmes binaires fluor chlor, fluor-hydroxy et chlor-hydroxy apatites, montre que la miscibilité est totale.

4° Le phosphate tricalcique précipité que nous avons préparé en milieu humide par réaction de double décomposition présente un diagramme de rayons X qui l'apparente aux apatites.

C'est un composé défini qu'on peut écrire $[(PO_4)_2Ca_3]_3$, $1/2\,H_2O$ et qui retient dans les conditions normales plus de 7 o/o en poids d'eau adsorbée. Celle-ci s'élimine par chauffage entre la température ordinaire et 600° C environ. Puis à 625° C débute la décomposition de l'hydrate consécutive à la transformation structurale. On obtient alors le phosphate tricalcique anhydre suivant la réaction :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3,\ 1/2\ H_2O \xrightarrow{t^\circ > 625^\circ\ C} 3(PO_4)_2Ca_3 + 1/2\ H_2O\nearrow.$$

Au-dessous de cette température de transformation, on peut mettre en évidence dès 150° C la formation de solutions solides lorsqu'on fait réagir le chlorure de calcium sur le phosphate tricalcique précipité; la proportion de chlorure combiné est fonction de la température et tend vers 55° C à une combinaison qui correspond à 3/4 de molécule de Cl_2Ca pour 1 molécule de phosphate tricalcique précipité. Ces solutions solides se décomposent par chauffage vers 800° C en chlorapatite et en phosphate tricalcique anhydre. On a :

$$[(PO_4)_2Ca_3]_3,\ x Cl_2Ca,\ n H_2O$$
$$\rightarrow x[(PO_4)_2Ca_3]_3,\ Cl_2Ca + 3(1-x)(PO_4)_2Ca_3 + n H_2O\nearrow$$
$$x < 0{,}75.$$

5° Lorsqu'on sature l'acide phosphorique par la chaux en suspension dans l'eau, à température ordinaire, on obtient un précipité dont la composition est intermédiaire entre celle du phosphate tricalcique et celle de l'hydroxyapatite. En opérant la saturation à 100° C, on aboutit à un corps dont le rapport $\frac{CaO}{P_2O_5}$ est sensiblement supérieur à 3,33 et dont le diagramme X est extrêmement voisin de celui de l'hydroxyapatite obtenue dans l'état solide. Cette hydroxyapatite précipitée renferme une quantité importante d'eau adsorbée, elle présente des propriétés assez différentes de celles de l'hydroxyapatite préparée à 850°, et en particulier sa réactivité est beaucoup plus grande.

6° L'étude des transformations du phosphate tricalcique métastable et du phosphate tétracalcique obtenus par trempe de phosphates fondus, a montré qu'il n'est pas possible de mettre en évidence entre 600° et 1 400° la formation d'un corps répondant à la composition d'une oxyapatite.

Nous retrouvons dans ce domaine l'influence de l'eau qui tend à former l'hydroxyapatite à partir du phosphate tétracalcique, non seulement aux températures élevées, mais aussi dès 100° C.

7° Enfin, c'est aussi en évitant l'action de la vapeur d'eau que nous avons pu préparer une bromapatite, dès 600° C, en faisant agir du bromure de calcium sur le phosphate tricalcique anhydre.

LIVRES NOUVEAUX

Manipulations de Chimie, par Clément Duval, 2e édition. Masson et Cie, Paris, 1951.

Sous un titre d'une modestie trompeuse, c'est en réalité un ouvrage très important que M. Clément Duval nous offre. Parmi les 700 préparations décrites, les chefs de travaux trouveront sans peine ample matière à manipulations, mais la portée de ce livre dépasse le cadre de la préparation aux examens. Plus encore que la première, cette seconde édition mérite de figurer parmi les ouvrages familiers du laboratoire.

Le domaine traité couvre l ensemble de la chimie, divisé en deux parties d'importance à peu près égale. La première est réservée à la chimie minérale et à la chimie physique. On y trouve décrites les préparations de tous les réactifs usuels, particulièrement de ceux employés par les organiciens, ainsi que de nombreux exemples de techniques courantes : électrolyse, réactions à haute température, colloïdes, conductibilité, polarimétrie, etc... Dans la seconde partie, les manipulations sont groupées logiquement, autour des principales fonctions organiques, dont les divers modes de synthèse sont ainsi passés en revue.

A beaucoup de ces techniques, l'expérience personnelle de M. Duval apporte une contribution originale, qu'il passe sous silence, cependant qu'il n'omet pas d'indiquer le mémoire à consulter et son auteur. Le lecteur peut être assuré, et ceci n'est pas commun, que la référence ne contient pas d'erreur.

Divers tableaux numériques, une table alphabétique achèvent de faire de ce livre un outil de travail indispensable, dont la présentation fait honneur à l'édition française.

J. Parrod.

Les grandes figures de la Science française, par Luc Durtain. Préface de Louis de Broglie. Un vol. broché 256 pages, Hachette, Paris, 1952. Prix : 500 francs.

Ecrit par un médecin qui a pratiqué la Recherche Scientifique, le livre retrace dans un style alerte et direct les portraits de quelques-uns des savants qui ont le plus contribué à faire la Science et dont

notre pays peut s'enorgueillir. Ambroise Paré, Fermat, Descartes, Pascal, Réaumur, d'Alembert, Lavoisier, Cuvier, Lamarck, Laënnec, Ampère, Fresnel, Claude Bernard, Pasteur, Pierre Curie, Louis de Broglie figurent parmi ceux que l'auteur a choisis. On ne pourrait mieux faire que reproduire cet extrait de la Préface de Louis de Broglie : « L'évocation de ces figures, écrit-il, Luc Durtain a su la faire avec beaucoup d'Art et d'Agrément. En quelques pages, il fait revivre devant nous ces grands maîtres en nous rappelant leurs origines familiales, les étapes de leur formation et de leur carrière, les qualités de leur esprit, les traits de leur caractère, et jusqu'à l'aspect extérieur de leur personne physique. Pour chacun, il précise le rôle qu'il a joué dans le développement de la Science, les contributions essentielles qu'il a apportées ». Ce livre montrera à ceux qui doutent de la place qu'occupe la France dans le monde scientifique, que son passé est le meilleur garant de son avenir.

G. C.

Chimie et chimistes, par A. Massain. Préface de L. de Broglie. 1 volume broché, 392 pages. Nombreuses photographies et figures. Editions Magnard, Paris, 1952.

L'auteur avait publié, il y a peu de temps, un ouvrage sur la physique et les physiciens. Il nous présente maintenant son pendant sur la chimie et les chimistes. Si la présentation a un peu varié du fait que les textes cités se trouvent rassemblés à la fin du volume au lieu d'être incorporés dans le cours de l'ouvrage, l'esprit du livre reste le même. Dans la première partie, une place importante est réservée aux origines de la chimie depuis l'antiquité jusqu'au déclin des alchimistes. Peu à peu la chimie apparaît sous son vrai jour et l'œuvre de Lavoisier lui apporte sa forme actuelle avec tous les développements de la chimie moderne. Bien conçu, bien rédigé, d'une lecture attrayante, abondamment illustré, cet ouvrage fera aimer certainement la chimie à beaucoup de jeunes lecteurs, étudiants ou futurs étudiants en chimie. Mais il est certain que sa lecture est aussi recommandée à tous ceux qui désirent se cultiver. Ils y trouveront l'histoire passionnante d'une science conquérante dont les possibilités ne cessent de s'accroître.

G. C.

Les bases de la stéréochimie, par P. Niggli. Traduit par J. Vialle et T. Katz, 1 vol. relié 266 pages, 264 figures. Dunod, Paris, 1952. Prix : 2.800 francs.

La stéréochimie, créée par Le Bel et van't Hoff, n'a pas cent ans et pourtant ses développements ont une importance considérable aussi

bien dans le domaine de la chimie minérale que dans celui de la chimie organique où elle a pris naissance. Le livre du Professeur Niggli, bien connu dans les pays de langue allemande, est un ouvrage de synthèse qui s'adresse à des chimistes avertis désireux d'avoir une vue d'ensemble sur les principes de la stéréochimie et de se pénétrer des relations étroites qui se manifestent entre les problèmes stéréochimiques et cristallographiques, pour arriver a une conception unitaire des édifices formés d'atomes. L'ouvrage débute par une étude de la symétrie des ensembles de points et des propriétés structurales des arrangements ponctuels. Un important chapitre est ensuite consacré aux liaisons interatomiques, notamment aux rapports entre les différents modes de liaison et à la résonance. Le dernier chapitre intitulé « *la stéréochimie, théorie des structures atomiques* » traite des configurations moléculaires généralisées et des structures cristallines. La traduction française de ce livre, qui n'est ni un cours, ni un traité, sera très appréciée des chercheurs français qui y trouveront matière à d'abondantes réflexions.

G. C.

Analyse physico-chimique des Eaux de consommation, par le Docteur Gaston Sirjean. *Guide de l'Aide biologiste*. Le François, éditeur, Paris, 1952.

Comme l'indique l'auteur dans son avant-propos, ce guide a pour origine l'enseignement théorique et pratique qu'il a réalisé, à titre d'essai, il y a plusieurs années, en vue de la formation d'aides techniques de laboratoires d'analyses médicales. Deux autres ouvrages consacrés à l'eau de consommation traiteront, l'un de l'analyse bactériologique, l'autre de la correction et de l'épuration. Le Docteur Sirjean, Directeur d'un Laboratoire d'analyses médicales, décrit à l'intention du personnel employé dans des laboratoires semblables au sien, les méthodes désormais classiques de l'analyse chimique de l'eau. Celle-ci, en dehors de circonstances particulières, ne représente qu'une faible fraction de l'activité habituelle d'un laboratoire d'analyses médicales. Le Docteur Sirjean a le mérite d'avoir attiré l'attention sur la difficulté d'interpréter correctement un résultat d'analyse d'eau lorsque manquent les données des examens biologiques et de l'enquête hydrogéologique. L'ouvrage est présenté de façon claire et facilement compréhensible, grâce à l'emploi de tableaux destinés à guider les opérateurs dans la suite des manipulations à effectuer. C'est à dessein sans doute que l'auteur n'a pas cru devoir parler des méthodes récentes basées sur l'emploi de plus en plus répandu des spectrophotocolorimètres. Il est vrai que ces appareils exigent pour leur bonne utilisation des chimistes ayant déjà une formation scien-

tifique d'un niveau élevé. Quoi qu'il en soit, le livre du Docteur Sirjean recevra le meilleur accueil dans les laboratoires d'analyses où il rendra des services appréciés.

A. L. S.

Radiocarbon dating, par W. F. Libby, 1 volume relié, 124 pages, 11 figures. The University of Chicago Press, 1952. Prix 3.50 dollars.

Les neutrons produits par le rayonnement cosmique donnent avec l'azote 14 de l'atmosphère une réaction de capture qui conduit à un radioélément le carbone 14 de période très longue (5 568 ± 30 ans). Ce radiocarbone au cours du temps s'est mélangé intimement aux isotopes stables du carbone, de masses 12 et 13. A la mort d'un tissu qui pendant sa vie a métabolisé ces divers carbones, l'assimilation s'arrête brusquement, seul le processus de désintégration subsiste. En connaissant cette décroissance par la mesure de l'activité due au radiocarbone, il est possible de connaître, avec assez de précision, la date de la mort des tissus.

W. F. Libby, Professeur de Chimie à l'Institut d'Etudes nucléaires de l'Université de Chicago, auteur de cette très originale méthode, décrit en détail, dans cet ouvrage, l'ensemble des techniques délicates qu'il a mis au point et utilise depuis plusieurs années.

Une liste des principales dates ainsi déterminées sur des matériaux (bois, charbons, cires, débris de plantes...) provenant de plusieurs pays, termine cet ouvrage où un radiochimiste de grand talent a apporté une très importante contribution à la géologie, la préhistoire et l'archéologie.

Pouvoir rotatoire magnétique (Effet Fareday). Effet magnéto-optique de Kerr. Tables de Constantes et Données numériques. Constantes sélectionnées. 3. 1951, par R. de Mallemann et F. Suhner. Hermann et Cie, dépositaire, 6, rue de la Sorbonne, Paris, 137 pages, 1.500 francs.

Constante de Verdet (ramenée aux conditions normales) et Pouvoir rotatoire magnétique moléculaire des gaz pour la radiation : 578 mμ. Constante de Verdet pour la longueur d'onde et la température expérimentales, pouvoir rotatoire magnétique moléculaire et rotativité moléculaire pour les radiations 578 et 589 μm et la température de l'expérience des liquides minéraux et organiques. Pouvoir rotatoire magnétique spécifique des solutions électrolytiques, pouvoir rotatoire magnétique moléculaire et rotativité moléculaire de la substance dissoute pour la longueur d'onde et la température de

l'expérience. Les composés sont classés par fonction chimique mais grâce à un index par formule brute on peut trouver rapidement une substance déterminée. Une table des rotativités moléculaires permet l'identification d'un corps à partir de la valeur de cette grandeur. La bibliographie, depuis le mémoire de Faraday jusqu'à ceux de de Mallemann du 1er semestre 1951, comprend 514 références.

L'effet magnéto-optique de Kerr est schématisé en quelques tableaux (illustrés d'un ensemble de courbes) donnant rotation, dispersion et ellipticité des métaux ferro-magnétiques ainsi que la rotation de Pt, Au, Ag, Al et Bi, 8 pages, 77 références bibliographiques.

J. W.

Données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques. Tables de constantes et données numériques. Constantes sélectionnées. 4. 1931, par R.-F. Barrow, A.-D. Caunt, A.-R. Downie, R. Herman, E. Huldt, A. McKellar, E. Miescher, B. Rosen et K. Wieland, rédaction générale par B. Rosen. Herman et Cie, dépositaire, 6, rue de la Sorbonne, Paris, 361 pages, 4.800 francs.

Pour chaque molécule (classement par ordre alphabétique des symboles), sont donnés : les méthodes de production des spectres ; les systèmes et groupes de bandes avec tableau d'ensemble indiquant les transitions, sources favorables, limites d'observation, sens de dégradation, bandes les plus caractéristiques et tableaux détaillés ; les constantes moléculaires de chaque état ; les données concernant les phénomènee de perturbation ; les courbes d'énergie potentielle ; dans certains cas, les données concernant le comportement photochimique ; et une bibliographie avec brève indication du contenu des mémoires. La bibliographie de l'ensemble, à peu près complète jusqu'en juillet 1951, comporte 2.625 références.

Un Atlas des Longueurs d'onde des bandes citées dans ce fascicule est en préparation.

J. W.

Substances naturelles de synthèses : Préparations et méthodes de laboratoire. Collection publiée par Léon Velluz. Volume IV, par J. Mathieu, A. Petit, P. Poirier, et L. Velluz, 165 pages, Masson et Cie, éditeurs.

Le volume IV de la collection *Substances naturelles de Synthèses* sera certainement accueilli avec le même intérêt que les trois autres volumes précédents.

On y trouve décrites les préparations des composés suivants : acide D-pantothénique, adermine, β-alanine, androstérone, riboflavine, ribose, testostérone, DL-α-tocophérol.

Deux chapitres sont consacrés à la cyclisation pyridique et à la chromatographie par adsorption. Une note pratique donne de judicieux conseils sur l'adsorption chromatographique.

En annexe le lecteur trouvera divers tableaux de correspondance : conversion des unités en usage en Grande-Bretagne et aux Etats-Unis avec celles du système métrique ; conversion des degrés Fahrenheit en degrés centigrades ; conversion des livres par pouce carré en kilogrammes par centimètres carrés ; correspondance des tamis.

A. W.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME 7

	Pages
Titre du volume	1
Contribution à l'étude de la réaction formaldéhyde-formaldéhyde, par Robert Sauterey	5
Préparation et propriétés des éthers hydroxyéthyliques de la cellulose et de leurs dérivés, par Paul L.-E. Fournier	75
Structure moléculaire et activité œstrogène dans la série allénolique, par Sylvestre Julia	129
Contribution à la chimie du glucinium. Réduction du sulfate. Sulfuration de l'oxyde. Réactions nouvelles du chlorure, par Pierre Silbert	182
Le diphényl-9.10 dihydroxy-1.4 anthracène et ses dérivés. Etude en relation avec l'union labile de l'oxygène au carbone, par Georges Bichet	234
Attaque des carbures métalliques par la vapeur d'eau et les vapeurs organiques, par Jacques de Villelume	265
Quinols anthracéniques méso α-furylés. Transpositions en présence d'acide chlorhydrique, par Raymond Brisson	311
Contribution à la détermination des propriétés thermodynamiques standard des oxydes de cuivre, par Pierre Chiche	361
Sur la séparation du césium, du rubidium et du potassium (avec considérations sur la syncristallisation), par Marcel Delépine	401
Contribution à l'étude des acides phénylpyruviques para-substitués, par Denise Cagniant	442
Etude par des méthodes variées de quelques complexes organiques de l'ion ferrique, par Colette Bertin-Batsch	481
Fulvènes et bifulvènes correspondant au diphényl 2-3 indène, par Pierre Vallette	537

Pages

Préparation et structure du carbonate neutre de nickel anhydre cristallisé, par René de Saint Léon Langlès 568

Contribution à l'étude des dérivés de l'acide dithiocarbamique N-disubstitué, par Germaine Nachmias. 584

Contribution à l'étude du sulfure d'aluminium, par Jean Flahaut. 632

Contribution à l'étude des propriétés des éthers vinyliques. Action des phénols, des acides aliphatiques, du tétrachlorure de carbone et du tétracétate de plomb sur le N-butoxyéthylène, par Mme Marcelle Levas 697

Contribution à l'étude des spectres d'absorption des terres rares, par Mlle F. Boulanger 732

β-azanthracènes. Recherches en relation avec la photochimie, par Jean Robert. 772

Contribution à l'étude des apatites phosphocalciques, par Robert Wallaeys 808

*
* *

Livres nouveaux 128, 261, 399, 532, 849

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1952, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1499, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2679. — 1-1953.

DATE DUE

GAYLORD			PRINTED IN U.S.A.

3 8198 303 253 163
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

4